

50280

1372

ACTA UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS

Bordé

ACTA PHYSICA ET CHEMICA

NOVA SERIES

TOMUS XVI.

SUPPLEMENTUM I

50280

MÉSZÁROS LAJOS

József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszéke, Szeged

A SPECIFIKUS FELÜLETNÖVEELÉS HATÁSA
FOLYAMATOS KÉMIAI ÁTALAKULÁSOKRA

KOMPLETT KATALITIKUS LABORATÓRIUMOK. II.



4070.03

UNIVERSITAS SZEGEDIENSIS — HUNGARIA

1970

Redigit
ISTVÁN KETSKEMÉTY

Edunt
Facultas Scientiarum Naturalium
Universitatis Szegediensis de Attila József nominatae

Editionem curant:
M. HALMOS, Á. SÜLI,
L. Mészáros, G. BERNÁTH, S. S. GILDE, GY. SCHÖBEL, GY. SIPOS,
T. SZÉLI, F. SIROKMÁN, GY. SCHNEIDER, L. FAJKA et I. KAZA

Nota
Acta Phys. et Chem. Szeged

Szerkeszti
KETSKEMÉTY ISTVÁN

Kiadja
a József Attila Tudományegyetem Természettudományi Kara
(Szeged, Aradi vértanúk tere 1.)

Technikai szerkesztők:
HALMOS M., SÜLI Á.,
Mészáros L., BERNÁTH G., S. GILDE A., SCHÖBEL GY., SIPOS GY.,
SZÉLI T., SIROKMÁN F., SCHNEIDER GY., FAJKA L. és KAZA I.

Kiadványunk rövidítése:
Acta Phys. et Chem. Szeged

I.

T a r t a l o m j e g y z é k

B e v e z e t é s

A munka célja, és jövője	6 old.
Korach Mór; G.M.Schwab; N.I.Sujkin akadémikus előszavai	8 old.

I. F u r á n k é m i a i e r e d m é n y e k

1. A furánkémia jelentősége	16 old.
2. A furfurool-furán gőzfázisú, heterogén, ..., katalitikus reakció mechanizmusáról	16 old.
3. Eljárás furán előállítására furfuroolból, gőzfázisú heterogén katalitikus módszerrel	17 old.
4. A furfurool katalitikus dekarbonilezése vizgőz jelenlétében	18 old.
5. A furfurool katalitikus oxidatív dekar- boxilezése	20 old.

II. P i r o f ó r o s f é m e k k é s z i - t é s e é s f e l h a s z n á l á s a

1. Heterogén gőzfázisú reaktorok, pirofóros, fémek és furán előállítására	21 old.
2. Furfurool- és benzilalkohol gőzfázisú oxidációja	22 old.
3. Pirrol előállítása furfuroolból gőzfázi- sú katalitikus módszerrel, egy lépésben..	22 old.
4. Maleinsavanhidrid előállítása furfurool- ból furánon keresztül, egy lépésben.....	22 old.
5. Wurtz-jellegű reakciók kémiai és fizikai uton készített pirofóros ólom felhasználá- sával	23 old.
6. Kémiai reakciók alkilhaloidok, ólomoxid és furfurool egyidejű jelenlétében	24 old.



41

6

10

13

14

II.

III. Fémömlékágyas reaktorok

1. Ólomömlékágyas reaktorok 24 old.
2. Ricinolsav-metilészter krakkolása 25 old.
3. Szénhidrogének bontása ólomömlék-
ágyas reaktorban 25 old.

IV. Porlasztásos módszerek

Folyamatos diszpergáló eljárásokkal gyorsított
kémiai és fizikai átalakulások tanulmányozása ... 26 old.

1. Pneumatikus porlasztás

- 1.1. Porlasztott fémömlédek előállítása és szer-
ves katalitikus felhasználása furán előállítá-
sára 27 old.
- 1.2. Pneumatikus porlasztás katalizátorok előál-
litása, folyamatos kémiai reakciók, illetve
folyamatos, szárítási, műveletek kivitelezése
érdekében 27 old.

2. Filmreaktorok

- 2.1. Porózusfalú, folyamatosan működő filmreak-
torcsalád 33 old.
- 2.1.1. Fonalkreator, fonalkromatográf 33 old.
- 2.1.2. Szalag- és függönyreaktorok 35 old.
- 2.1.3. Hidrosztatikus nyomással működő homok-
oszlopreaktorok 35 old.
- 2.1.4. Nyomással működő homokoszlopreaktorok 36 old.
- 2.1.5. Centrifugális erővel intenzifikált homok-
oszlopreaktorok: Forgó homok-korongreaktor,
U- keresztmetszetű, forgó homok-korongre-
aktor; vízhűtéssel együtt forgó U-kereszt-
metszetű homok-korongreaktor; spirálcsövű
forgó homokoszlopreaktor; spirális szalag-
alaku, homokkal töltött centrifugálreaktor 36 old.
- 2.1.6. Pépreaktor 37 old.

III.

- 2.2. Forgókefe, mint filmreaktor, keverővel
ellátott reaktor, ventilátor, forgó-
tárcsás porlasztó, gyorskeverő, ciklon, ...
füst- és ködeldnyelő berendezés 39 old.
3. Elektromágneses anyagmozgatás alkalmazása
kémiai reakciókban és berendezésekben ... 42 old.
4. Fémek porlasztása elektromos erózióval... 45 old.

V. H i g a n y g ő z á g y a s r e a k t o r
a l k a l m a z á s a k a t a l i t i k u s
f o l y a m a t o k b a n 52 old.

VI. N é h á n y e x o t e r m k a t a l i t i -
k u s f o l y a m a t r e a k t o r a i -
n a k v i z s g á l a t a 53 old.

1. Koaxiális elektrokémiai elektródák planparal-
lel méretnagyítása 53 old.
2. Parallelfalu korong- és sokszögletű, hasába-
laku reaktorok 53 old.
3. Laboratóriumi készülék méretnagyítása plan-
parallelesítéssel 57 old.
4. Reaktorok keresztmetszetének növelése 57 old.
5. Fonal-, szalag-, függöny-, oszlop- és kefe-
abaku filmreaktorok méretnagyítása 61 old.
6. Katalizátorhordozók 62 old.

VII. N é h á n y s e g é d e s z k ö z ü n k l e -
i r á s a /VII. 1-11/ 63 old.

Ö s s z e f o g l a l á s 66 old.

I r o d a l o m 80 old.

A felhasznált irodalomról 93 old.

Ipari és kiállítási eredmények, exportárak, proto-
tipusbemutatók, sajtóviszhang, felsőoktatás..... 97 old.

Köszönet 102 old.

B e v e z e t é s

A modern szerves kémiai technológia legfontosabb célkitűzései közé tartozik a kémiai reakciók hatásfokának javítása, az időegység alatt előállított termék kg/készülék kg; illetve a termékérték/készülékérték arány növelése. Egy eljárás ugrásszerű megjavítását csak elvileg új kémiai, vagy eljárás-technikai eredmények tehetik lehetővé.

A jelen munka célja olyan új kémiai módszerek és eljárás-technikák kidolgozása volt, amelyek segítségével a már ismert kémiai reakciók hatásfokát növelni lehet. A hatásfok növelését általában folyamatos eljárások automatizált kivitelezésével lehet elérni. A heterogén fázisú kémiai reakciók esetében mi specifikus felületnövelést is megvalósítottunk, amit diszpergálással vagy újszerű porózus szilárd katalizátorok alkalmazásával valósítottunk meg.

Munkánk egyik részében gőzfázisú heterogén katalitikus módszereket dolgoztunk ki, másik részében pedig eljárásokat fejlesztettünk ki a reagáló komponensek specifikus érintkezési felületének növelésére. Ezt a felületnövelést buborékolattal, pneumatikus porlasztással, porózus flu filmreaktorokkal és kör alakú kefével intenzívebbé tett szuperfilm-reaktorokkal biztosítottuk. A legnagyobb heterogén fázisú kémiai reakció felületet a Hg/HgO redox rendszerrel értük el, amely véleményünk szerint átmenet a homogén és heterogén fázisú katalízis között.

A paraméterek költséges, sok időt igénylő vizsgálata a nagyszámu téma következtében csak szűk kereteken belül volt módunk. Ezért úgy igyekeztünk eredményeket elérni, hogy vizsgálatainkat csak a sikerre legvalószínűbb körülmények intervallumában végeztük el. Az eljárásainkkal elérhető maximálisan intenzifikált körülmények között a laboratóriumi módszerek eddig ismert hőmérsékleti optimumán kezdtük kísérleteinket. Az intenzifikálási kísérlet mindig gyorsította a kémiai reakciót, mert növelte az érintkezési fázishatár felületét.

A reakció-hőmérsékleteket ezen új körülmények között hűtéssel, illetve időegységenkénti kevesebb reakciókomponens beadagolásával tartottuk a klasszikus eljárásokban leírt hőmérsékleti értéken. A kémiai technológia megváltozása is az eredményes intenzifikáló hatás bizonyítéka. Ilyen módon kis-számu kísérlettel sikerült az optimális paraméterek körülményeit megállapítanunk.

Ipari célú kutatásainkat 100-1.000 ml katalizátor térfogatu reaktorokban végeztük.

Tudományos eredményeinket Komplet Laboratóriumok formájában publikáltuk. Ezt a komplex értékesítési módot iparunk, illetve kutatóintézeteink átvették és saját céljaikra alkalmazták. Furánkémiai eredményeinket új kémiai-technológiai és eljárástechnikai elgondolásunkkal párosítottuk, így született meg a vegyipari műszerek és berendezések exportja. A "Komplet Laboratóriumok" és az autodidakta tanulásra alkalmas praktikumok /600 oldalon, négy nyelven az Acta Phys. et Chem. Szeged supplementumaként jelentek meg/ gépkönyvek, szabadalmak népgazdaságunknak 170,000.000 forint külkereskedelmi forgalmat biztosítottak. A Szovjetunióban, Jugoszláviában és Romániában több mint száz egyetemi és kutatólaboratóriumban működnek helyi témák érdekében Komplet Laboratóriumaink. Eredményeink 36 - nemzetközi kongresszuson megtartott - előadáson hangzottak el, kb. 30 magyar és külföldi szabadalmat adtak meg témáink egy-egy mozzanatára és 170 nyomtatásban megjelent közleményben tettük eredményeinket hozzáférhetővé.

A munka célja és jövője

A Nehézipari Minisztérium támogatásával megjelent munka célja, hogy a szegedi JATE Alkalmazott Kémiai Intézetében kidolgozott témák az ország ipari fejlesztésével foglalkozó szakemberek kezébe jussanak, s így lehetőség nyíljon alkalmazásukra. Tervbe vettük összefoglalónk kibővített leírását, témáink mintegy 350 oldalra tervezett dokumentációját is. A kibontakozóban lévő eredmények leírásai egyidejűleg intézetünk egyik speciálkollégiumának vezérfonala. Az érdeklődőknek, a NIM igénye szerint, személyesen is készséggel állunk rendelkezésére, sőt közös munkával bizonyos törekvéseik megvalósítására is szívesen vállalkozhatunk. A rajzok, fényképek, képletek majd a részletes leírás során jelennek meg. Hallgatóink számára az az összefoglaló a diploma megszerzése után is felhasználható. A furántémától eltekintve idegen irodalmat nem közöltünk, mert az egyes pontok új gondolatkört tártak fel.

Intézeti témáinkat "Komplett Laboratóriumok" formájában megfogalmazva adtuk át a bel- és külkereskedelemnek. Egy tervezett, husz egységből álló komplett laboratórium-sorozatból eddig tizenkettőt valósítottunk meg, s ebből iparunk és külkereskedelmünk több mint 150 millió forint exportforgalmat bonyolított le. Terveinket a MÜKKI és a Labor Műszeripari Művek "Művelettani Laboratóriumok" formájában, tovább kiszélesítve saját elgondolásai érdekében kívánja megvalósítani, törekvéseinket tehát mozgalommá avatták.

"Komplett Laboratóriumi Berendezésünk", a hazai tudományos műszaki oktatásfejlesztést, valamint a Felsőoktatási Szemlében általunk kifejtett önálló munkára nevelést igyekszik szolgálni. /Bizonyára a hazai furánkémiai kutatási eredményekhez is hozzájárul, melyekben megyénk furfurolgyára érdekelt lehet./ A berendezés a hozzá írt 606 oldalas praktikummal és gépkönyvvvel együtt alkalmas autodidakta komplex tanulásra, melyet jól hasznosítottak a szovjet, román, vietnami és jugoszláv szakemberek, hiszen száznál több laboratóriumot vettek meg.

Praktikumainkhoz világviszonylatban kimagasló magyar, szovjet és német szakemberek irtak előszót. A jelen munka eddigi eredményeink összefoglalója.

A fémömlédékgázas krakkolásban elért eredményeinkről meghívásra a DCL angol petrokkémiai cégnél, előadást tartottam, ahol azokat hasznositani kívánták. Dr. Rinta Shimose tokyoi professzor, a japán műanyag-alapanyagipar egyik jelentős alakja laboratóriumunkban tett látogatása után higanygőzágyas reaktorunkkal ipari eredményeket ért el s azokról japán nyelvű könyvet irt.

Magyarországon többfajta berendezésünket használják, például a pneumatikus porlasztóinkat, függönyreaktorainkat, katalitikus reaktorainkat.

Ugy véljük, hogy az érdekelt magyar ipari és oktatási szakemberek is megtalálják a jelen munkában érdeklődési területüket. Ez a jelen Supplementum célja.

E L Ő S Z Ó

A magyar műszaki kémiai iskola új irányzatai között egyre jelentősebb szerepet játszik a vegyipari műveletek, ill. folyamatok gazdasági tanulmányozása, s ennek egyik, immár beidegződött tétele az a kézenfekvő törvényszerűség, hogy ugyanaz a kémiai technológiai berendezés /caeteris paribus/ annál gazdaságosabban működik, minél nagyobb a teljesítménye, vagyis minél nagyobb a berendezés keresztmetszetén az időegységben átáramló anyagmennyiség. Ez a felismerés vezetett a műszaki kémiában a reakciógyorsító katalízis és a folyamatos gyártás mind kiterjedtebb alkalmazására.

A fejlődés során azután egyre tudatosabbá vált a fajlagos reakciófelület gyorsító szerepe úgy a katalizált, mint a nem katalizált reakciók esetében, s a magyar iskola több képviselője foglalkozik már néhány év óta a teljesítmény növelésének ezzel a tényezőjével is.

A könyv - s az abban ismertetett laboratóriumi berendezés - szerzője, Mészáros Lajos, egyike azoknak a magyar vegyészeknek, akik a reakció-gyorsítás minden főtényezőjét tanulmányozzák. A szerző több munkájában számolt be pl. a nagy fajlagos reakciófelület szerepéről a katalizátorok hatékonyságának meggyorsításában. Így jutott el az ólomolvadékos, majd a higanygőz katalízis kikísérletezéséhez, amelynek folyamán szinte a molekuláris diszperzitást megközelítő állapotot, s ezzel a szokottnál nagyságrendekkel nagyobb fajlagos érintkezési vagyis katalizáló felületeket valósított meg.

A szerző azonban ezt a munkáját más szempontból is elmélyítette: a reakció-hőmérséklet szabályozása, a léptékhatás, a diffúzió és a finomeloszlású fémkatalizátorok pirofor jellege tekintetében munkája többrendbeli szellemesen kialakított reaktortípus megszerkesztésére és kipróbálására, s ezeknél a méret-

növekedés elvi megalapozására vezetett. Ezen az uton jutott el a szerző egy olyan laboratóriumi méretű katalizáló reaktor megszerkesztéséhez, amely eredményesen végezheti el az első lépcsőfokon az ún. "scale-up", vagyis a léptéknövelés előkísérleteit.

A műszaki kémiai metodikának ehhez a bevezető részéhez a szerző ily módon jelentős teljesítménnyel járult hozzá, amennyiben létrehozott egy gyakorlatilag bevált, újrendszerű laboratóriumi reaktort folyamatos katalizisek elvégzésére s a reakció paramétereinek rendszeres regisztrálására. De ez a teljesítmény didaktikai szempontból is jelentős, mert módot ad arra, hogy a növendékek egy ilyen modellszerű berendezésen begyakorolják egy üzemi eljárás előkészítését. Hiszen a berendezést éppen az jellemzi, hogy kicsiben, de üzemszerűen folytonos jelleggel működhet, mint pl. az üzemi szabályozás és mérés feltételei mellett. Magának a berendezésnek a fölépítése is diákköri munka segítségével történt, ami önmagában bizonyítja a kezdeményezés alkotó kihatását. A felsőoktatási reform szellemében ez komoly lépés "a lombiktól a félüzem és az üzem felé", s ezzel a műszaki, nem pedig csupán a laboratóriumi vegyészeti szemlélet irányában.

A szerző az első berendezést főleg a furfurolnak furánna való dekarbonilezésére állította össze, s az ahhoz mellékelte tanulmányban ennek elméleti megalapozását adja úgy a reakció kémizmusa, mint a katalizis, a diffúzió és a pirofóros viselkedés tekintetében. Befejezi a kötetet a berendezés használatára vonatkozó részletes instrukciókkal /amelyben nem feledkezik meg a kísérleti jegyzőkönyvmintáról sem!/ és egy alapos, szabályszerűen elkészített műszaki gépkönyvvel, amelyet a felszereléssel együtt szállít a készüléket előállító Laboratóriumi Felszerelések Gyára.

Mészáros Lajos, a szegedi József Attila Tudományegyetem Alkalmazott Kémiai Tanszékének adjunktusa, még két új egységet dolgozott ki az általa bevezetett ún. "Komplex katalitikus laboratóriumok" számára.

A planparallel és korong-reaktortípus főcélja a hőmérsékletgradiens minimumra csökkentése a megfelelő reakcióhőmérséklet biztosítása céljából, az egész reagáló tömegben úgy, hogy a kihozatal mégis a lehető legnagyobb legyen.

Tudvalevő azonban, hogy a hőmérséklet-kiegyenlítődés megoldása egy reagáló tömegen belül a gyakorlatban használatos készülékek legnagyobb részénél ellentétben áll a kihozatal növelésével.

Szerző a hőterjedés törvényeinek és a reaktor megfelelő alakjának egyeztetésével jutott el a két nevezett optimális reaktortípushoz.

A hőgradiensek minimumra csökkentése érdekében a szerző a reakciógázok mozgási kinetikáját is felhasználja oly módon, hogy a gázok bevezetését periódikusan változtatja. Ezáltal a korongreaktor a planparallel reaktornál is jobb hőtani viszonyokat, fajlagos kihozataalt tud megvalósítani.

Mindkét reaktortípusban a Komplet Katalitikus Laboratóriumok I. könyvében tárgyalt nagy katalizátor érintkezési felület természetesen szintén szerepet játszik.

A korongreaktor lehetőséget nyújt a teljesen automatizált vezérlésre és szabályozásra. Mindkét reaktor alkalmas a léptékhatalás tanulmányozására a laboratóriumi és félüzemi méretek között. A reaktorok alkalmasak a technológia-oktatás gyakorlati módszerének hatékony megvalósítására is.

Megjegyzem végül, hogy a kidolgozott reaktortípusok elvileg a minimumra csökkentik a léptékhatalást, mert a kritikus méretek növelése helyett a működő elemek tetszés szerinti sokszorosítást teszik lehetővé.

Jelen tanulmányban a magyar műszaki kémiai kutatásnak egy figyelemreméltó eredményét látom.

Korach Mór akadémikus
a Magyar Tudományos Akadémia
Műszaki Kémiai Intézetének
ny. igazgatója

E L Ő S Z Ó

Ma már nem titok, hogy a katalitikus eljárások döntő szerepet játszanak a nagyüzemi kémiai technikában. Gondoljunk csak arra a rengeteg eljárásra, ahogyan az ammóniák szintézisét és az ásványolaj krakkolását manapság végrehajtják. Sőt, történelmileg tekintve, a tonnás nagyságrendű gázmennyiségek elleni füsttelenítés küzdelme is a katalitikus eljárások következtében végződhetett sikeresen. A kontakt katalitikus eljárásnak ez az ipari jelentősége azonban nem áll ellentétben a felsőoktatásban elfoglalt szerepével. Az elméleti kémia oktatásában a heterogén katalízisnek általában nagyon kevés teret szentelnek és az oktatás az alapelvekre vonatkozó általános megjegyzésekre szorítkozik, holott - bár a technológiai oktatásban általában figyelembe veszik az eljárástechnikai megoldásokat - az alapvető kinetikával és a határfelületek kémiájával nem foglalkoznak.

Ezért tartom örvendetesnek azt, hogy Mészáros ur a jelen könyvben legalább az ő munkaterülete és egyeteme számára igyekszik eljutni ahhoz a szintézishez, amelyben az általa kifejlesztett reakciók egész során gyakorlatilag mutatja be katalitikus reakciók egy bizonyos csoportjának kivitelezését és egyidejűleg részletesen fejtegeti a heterogén katalízis általános alapjait. A teljes katalitikus laboratórium felszereléséről szóló munka, amit a szerző kidolgozott, bizonyára alapos kiképzéshez vezet mind a technikai kivitelezésben, mind a katalízis kémiai és reakciókinetikai ismertetésében.

Van azonban még egy speciális oka annak, amiért a szerző fáradtságát különösen szeretném üdvözölni. A technikai katalizátoroknál általában krisztallitek kompakt-porózus érceivel kell dolgoznunk, ami a reakciógázoknak primer, szekunder és terciér felületet nyújt. Az ilyen felületeken természetesen, mint azt a könyv is hangsúlyozza, különböző tevékenységek, aktív centrumok helyei találhatók, amelyeken a katalitikus reak-

ció előnyösen lokalizálódik. Technikai kontaktok előállításánál ez a szempont nagy szerepet játszik. Az azonban nem áll, hogy elvileg csak aktiv helyeken lehetséges katalitikus hatás; úgy találtuk, hogy éppenséggel vannak olyan reakciók, amelyekben az egész felszín hatékony. Ez különösen abban mutatkozik, hogy olyan folyadékfelszínek is, amelyekben aktiv helyek voltaképpen nem, vagy csak hőmérséklet-egyensúlyban képződhetnek, katalitikusan aktívak lehetnek és akkor semmiben sem különböznek a szilárd katalizátoroktól. Ez magyarázza azt az ötletet, hogy ne csak technikailag alkalmazzunk ilyen reakciókhoz folyékony katalizátorokat, hanem különösen jól használjuk ki azokkal a folyadékágyban történő munkamódszer egyéb nagy előnyeit. Bizonyára végbe lehet vinni gázreakciókat köddé alakított folyékony fémek /higany vagy ólom/ és így kihasználni a kedvező hőátvitelt folyadékágy segítségével, de ugyanakkor a katalizátort - újabb ködképzésre készen - a folyadékkészletbe visszafolyatni.

Miután ezekkel a gondolatokkal egyszer már foglalkoztam, nagy öröömre azt láttam, hogy Mészáros ur fémolvadékos folyadékágy-reaktorában realizálta ezeket. Ezután szeretném kifejezésre juttatni, hogy ezáltal egy új eljárástechnikai gondolat valósult meg, amely biztosan haszonnal jár sokféle katalitikus átalakításnál. Ezért, összefoglalva, csak azt kívánhatom a jelen műnek, hogy széleskörű elterjedésnek örvendjen és így járuljon hozzá egy sokoldalúan tájékozott katalitikus kémikusokból és vegyészmérnökökből álló generáció kiképzéséhez Magyarországon.

G.-M. Schwab
München



E L Ő S Z Ó

Napjainkban a nehézszevegyipar eljárásainak tulnyomó többsége a folyamatos katalizis módszerein alapul. A petrolkémiai szintézisek, a katalitikus krakkolás, a szintetikus kaucsuk és sok egyéb polimer anyag előállítása, valamint számos köztitermék szintézise, mind katalizisen alapul. Ez egyben új feladatok megoldását teszi szükségessé: már a kutatóintézetek falai között olyan technológiai elképzeléseket és folyamatokat kell kialakítani, amelyeknek alapját a laboratóriumi méretekben vizsgált reakciók képezik, és előkészületek történjenek ezeknek az iparban való felhasználására. Ezzel a céllal számos kémiai intézet technológiai laboratóriumokat hozott létre, melyek összekötő láncszemek a tudományos kutatás és az ipar között.

Éppen ezeknek a feladatoknak a megoldását segíti elő a Dr. Mészáros Lajos által megalkotott "Komplett Katalitikus Laboratórium", melynek sikeres alkalmazási területe a tudományos kutató intézetek, valamint a felsőoktatási intézmények kémiai és technológiai tanszékeinek egész sora. A modern körülmények között legésszerűbb az ilyen fajta munkaszervezés, mivel Mészáros komplett laboratóriumi gazdag lehetőséget nyújtanak arra, hogy jól felkészített kutató kémikusokat és technológusokat képezzünk, akik a kémiai technológia területén dolgozhatnak, de az olajkémiai folyamatok területén éppen úgy elhelyezést nyerhetnek.

Nem véletlen, hogy a szerves reakciók közül a szerző éppen a furánnak furfurolból történő katalitikus előállítását választotta példaként. A legújabb időkben a furfurol kémiai és kontakt-katalitikus feldolgozása révén az új anyagoknak egész sorát nyerték, s ezeket használták fel monomerek, műanyagszálak, műanyagmasszák és fiziológiásan aktív vegyületek előállítására. A furánvegyületek kémiai feldolgozásának legszélesebb perspektívát nyitó iránya az alapvegyület hidrogénezése, valamint a katalitikus hidrálása, amely egész sor

uj alifás, karbociklikus és különböző heterociklikus vegyü-
lethez vezet.

Dr.Mészáros Lajos, a "Komplett Katalitikus Laboratóriu-
mok" c. könyv, valamint az abban leírt berendezés szerzője
és alkotója a kémiai technológia területén tapasztalt szak-
ember különösen a furfurool oxidatív dekarboxilezésére irányu-
ló vizsgálatait kíséri komoly tudományos és gyakorlati érdek-
lődés.

A "Komplett Katalitikus Laboratórium" kezelési és üzemel-
tetési leírása tartalmazza a berendezés és a munkafolyamat le-
írásán, valamint a katalizátorok elkészítésének módszerein ki-
vül a feltétlenül szükséges elméleti tudnivalókat, valamint az
idevonatközpő irodalmi utalásokat is.

Az I. fejezet elméleti jellegű, a furánnak és származékai-
nak kémiájával foglalkozik. Itt találjuk a furán és származékai
katalitikus reakcióinak leírását. Ugyanitt adja a szerző a kü-
lönböző töltetű reaktorrendszerek rövid áttekintését.

A II. fejezetben találjuk a heterogén katalizisról szóló
általános tudnivalókat, a katalizátor természetének az aktivá-
lási energiára való befolyását, a katalizátor disperzitásfoka
és aktivitása közötti összefüggést. Ugyanitt vizsgálja a kata-
lizátorok "öregedésének" és regenerálásuknak lehetőségét, to-
vábbá tárgyalja a pirofóros fémek előállítási módszereit.

A III. fejezet részletesen leírja a furfurool katalitikus
dekarbonilezésével történő előállítását. Itt találjuk a külön-
böző reaktorokkal végzett kísérleti munka során nyert adatokat,
a kísérletek kivitelezésének feltételeit, a katalizátor készít-
ését, valamint a berendezés leírását.

A munka tartalmazza mindazokat a szükséges rajzokat, váz-
latokat, táblázatokat és grafikonokat, melyek megkönnyítik a
berendezéssel történő munkát és magának a kezelési utmutatónak
az olvasását.

Egészét tekintve Dr.Mészáros Lajos munkája igen értékes
kézikönyv a heterogén szerves katalizis területén végzett mun-

kában. Komoly lépés ez a katalitikus kísérletek modern technikájának további fejlesztésében, melynek tudományos technológiai jellegén túlmenően nem kevésbé jelentős didaktikai hatása is van.

Dr.Mészáros Lajos ezen munkáját, amely a magyar heterogén katalitikus iskola további sikereinek perspektíváját nyitja meg, a legrövidebb időn belül közkinccsá kell tenni.

Moszkva

N.I.Sujkin +
a Szovjet Tudományos Akadémia
levelező tagja,
a moszkvai Zelinszkij Intézet
professzora

FURÁN ELŐÁLLÍTÁSA UJTIPUSU FOLYAMATOS GŐZFÁZISU REAKTOROKBAN ÉS A TÉMA HASZNOSÍTÁSÁRA IRÁNYULÓ KISÉRLETEK

I. Furánkémiai eredmények

1. A furánkémia jelentősége

A mezőgazdasági ipari hulladékokból könnyen hozzáférhető furfurolból nagyüzemi léptékben furán készíthető. A furfurol és a belőle nyerhető furán, a szerves kémiai nagyipar igen fontos alapanyaga, több ezer szerves vegyület kiinduló anyagául szolgál. Furánból a furánkémia számos nagyipari terméket készített el. Ezekből a kémiai ipar történetének is új állomását jelentette a poliamid műszalak előállítása, melyet a Du Pont cég dolgozott ki.

A furfurol, - a kőolaj, kőszén, acetilén mellett az élelmi-szereket nem számítva - a világ nagyipari jelentőségű szerves alapanyagai közé számítandó. A furfurol előállítása és további feldolgozása, hasznosítása elsősorban mezőgazdasági területeken indokolt. Ilyen törekvések hazánkban már 1955 előtt is voltak, döntő szakaszába azonban csak az utóbbi években került. Valószínűleg 1970. év végén Hódmezővásárhelyen évi több ezer tonna kapacitású furfurol gyár kezd üzemelni.

2. A furfurol-furán gőzfázisú, heterogén katalitikus reakció mechanizmusáról

Irodalmi és szabadalmi adatok szerint a furán készítése furfurolból termikus dekarboxilezéssel 1, vagy reduktív körülmények között víz jelenlétében valósul meg /2/ /F.1-14./. Eljárást dolgoztunk ki a furfurol furánná történő oxidatív dekarboxilezésére /3/ /I.-VI./.

A maleinsavanhidrid általánosan ismert, furfurolból történő előállításánál feltételezik a furánon keresztül lejátszódó reakciót /4/. Ez adta az ötletet a parciális oxidáció kidolgozására /3/ /I.-VI/. Az átalakítást megvalósítottuk levegővel, fém-oxid katalizátor pl. ólomoxid vagy bizmutoxid /3/ jelenlétében. Az ólomoxid és bizmutoxid 300°C-on képes a furfurolt még a levegő távollétében is oxidatív furánná dekarboxilezni. A reakció folyamán piroforos fémek képződnek /6/ /II.1-18./. A furfurol-furán konverzió megvalósítható levegőnek a megolvadt fémen keresztül történő átáramoltatásával /5/, amit később a furfurol be-

vezetése követ /6/ /III. 1-3./. Az első fázisban képződött fém-oxid a második fázisban, mint kémiai ágens, furánkarbonsavvá oxidálja a furfurolt. A furánkarbonsav furánra és széndioxidra bomlik /6/.

Hasonló eredményeket nyertünk, ha higanyt forraltunk a reaktorban. A levegőnek a készülékben történt keresztülhaladása során HgO keletkezett /5/, majd utóbb furfurolt átvezetve a készülékben furán és fémhigany keletkezett /6/ /V/.

Amennyiben az ömledékágyas vagy higanygőzágyas gőzfázisú reaktoron keresztül levegőt vezetünk 300°C körüli hőmérsékleten, fém-oxid keletkezik /5/, melyhez a reaktor közepén furfurolt hozzávetve a fém visszaalakulásával furán keletkezik /6/. A fémömledék és higanygőz a furfurolból levegő jelenlétében szerves oxidációs katalizátorként oxidatív dekarboxilezéssel furánt állít elő.

A furán reduktív körülmények között történő ismert előállítási módját /I.F. 1-14./ tehát oxidációs módszerünkkel fejlesztettük tovább /3/. Felderítettük a reakciómechanizmust /I-VI/. A szakaszos reakció során képződő piroforos ólom /6/ levegővel oxiddá regenerálható /5/. A reakciókat különféle reaktortípusokban és katalizátorokkal viteleztük ki, melyek a furánelőállítás önállóan alkalmazott és általunk szabadalmaztatott módszerei.

A furán furfurolból történő katalitikus oxidációs előállításának kidolgozását az irodalomban ismertetett maleinsavanhidrid képzési reakció mechanizmus vizsgálatának eredményéből született ötletünk indította el /4/. Feltételeztük, hogy az ólomoxidon a furfurol levegővel történő oxidációja a következőképpen folyik le: a furfurol az ólomoxid katalizátort piroforos ólomra redukálja, míg a furfurol furánkarbonsavvá oxidálódik. A keletkező furánkarbonsav in statu nascendi furánná dekarboxileződik és széndioxid keletkezik. A keletkezett piroforos ólom a jelenlevő oxigén hatására in statu nascendi ólomoxiddá oxidálódik. Természetesen a folyamat, mint más szerves oxidációs katalizátorok esetében is, az egész aktív felületen egyidejűleg, de változó fázisban valósul meg.

3. Eljárás furán előállítására furfurolból gőzfázisú heterogén katalitikus módszerrel /F. 1-14./.

Az iparilag számításba jövő gőzfázisú furán előállítási eljárásokat két nagy csoportra oszthatjuk. Az előállítások egyik nagy

osorozatjában a furfurolt - fémporok felhasználásával - katalitikus "dekarboxilezésnek" vetik alá. A folyamat /1/ szerint jellemezhető.

A furfurool "katalitikus dekarboxilezésére" ezenkívül még számos módszer ismeretes. Általában a periódusos rendszer VIII. oszlopának fémoxidjai atmoszférikus vagy oszlokkentett nyomáson, oxigénmentes közegben, vagy hidrogénáramban, alkalmas katalizátornak bizonyultak a dekarboxilezési reakció végrehajtására /F.1./.

Wilson eljárása /F.1./ szerint nikkell vagy kobalt katalizátor segítségével 280-290°C-on hidrogénáramban lehetséges a furfurolnak furánná történő átalakítása.

Eschinazi eljárása /F.3./ szerint a furfurolt platina katalizátor jelenlétében hevítik és így jutnak furánhoz /1/.

4. A furfurool katalitikus dekarboxilezése vizsgáló jelenlétében /F. 1-14./.

A furán előállítások másik csoportjában a folyamat során közti terméként furánkarbonsav keletkezik, amely az adott kísérleti feltételek mellett nem stabil, és dekarboxilezéssel furánt szolgáltat. A folyamat számos esetben redukzív körülmények biztosításával hidrogénáramban, de mindig hidrogén keletkezésével megy végbe /2/. A furánkarbonsav képződéséhez szükséges oxigént a jelenlevő vizsgáló bomlása szolgáltatja. Az irodalomban ezt az átalakulást is "katalitikus dekarbonilezésnek" nevezik, mert a két módszernél a kezdeti és végállapot azonos.

A katalitikus furán előállítási folyamatok jelentős részét vizsgáló jelenlétében végzik /2/. Ilyen körülmények között fémkromit és egyéb katalizátor alkalmazásakor 300-500°C hőmérséklettartományban a furfurolból furán keletkezik. Melléktermékként széndioxidot és hidrogént nyernek.

A reakció mechanizmusára több feltételezés ismeretes. A legkézenfekvőbb magyarázat szerint a viz oxigénje a furfurool formilcsoportját karboxillá oxidálja és miután a folyamat a dekarboxilezés hőmérséklete fölélt játszódik le, a furánkarbonsav furánra és széndioxidra bomlik. A folyamatot a kezdeti és végállapot közti különbség miatt dekarboxilezésnek nevezik, jóllehet a véggázokban kevés a szénmonoxid, viszont a széndioxid és hidrogén közel stöchió-

metrikus arányban van jelen. A nyomokban fellelhető CO is a CO₂ redukciójával keletkezik.

Whitman /F.4./ szabadalmi leírása alapján a furfurolból 85-90 %-os termeléssel nyerhető furán. Katalizátorként cinkoxidot használnak, melyet wolfrám-, molibdén-, vagy vanádiumoxidokkal helyettesítenek vagy kevernek. A furfurol és vízgőz 2:1-6:1 mól-arányu elegyét 200°C hőmérséklet felett bocsájtják át a katalizátorokon. Karmilciks és Hillers /F.6./ Al-, Cr-, Zn- és Mn -oxid keverék katalizátoron 450°C hőmérsékleten 25:1 víz:furfurol mól-aránynál 95 %-os termeléssel nyertek a furfurolból furánt.

Az előző eljárásnál gyengébb termelést adnak a fémkromitok által katalizált folyamatok. Tyran szerint K₂CrO₄ tartalmú CrO₄ katalizátorokon furfurolt és vízgőzt átbocsájtva 400°C-on csak 50 %-os nyeredékkel lehet furánt nyerni /F.6./.

Érdekes Bölcs /F.7./ eljárása, aki furfurolból 260-280°C-on horzsakő katalizátor alkalmazásával vízgőz és hidrogén jelenlétében készített furánt. Aliev és munkatársai /F.8./ a furfurol dekarboxilezésére katalizátorként fémötvözeteket alkalmaztak. A fémötvözet katalizátorok számos előnyös tulajdonsággal rendelkeznek. Könnyen készíthetők, regenerálhatók és a fémoxid-katalizátoroknál egyszerűbben kezelhetők. Jó eredményt értek el 65,5 % alumíniumot, 23,9 % cinket és 10,4 % vasat tartalmazó katalizátoreleggyel.

Aliev /F.9./ véleménye szerint ezeknél a folyamatoknál valódi dekarboxileződésről beszélhetünk oly értelemben, hogy a fémkatalizátor a karbonilcsoporttal komplexet képez, mely magasabb hőmérsékleten fémkarbonilra és hangyasavra esik szét. A hangyasav bomlásával széndioxid és hidrogén keletkezik. A reakció feltételezett mechanizmusa a következő //7//:

A dekarboxilezési reakció mechanizmusát Vándor /F.10./ is részletesen vizsgálta. Megállapította, hogy a furfurol vízgőz jelenlété nélkül végzett dekarboxilezési reakciójában furán csak 30-40 %-ban képződik és a véggázokban túlnyomórészt CO van. Mivel az alacsony termelés főleg az erős gyantásodással magyarázható, kézenfekvőnek látszik, hogy ilyen esetben direkt dekarboxileződés történik és a polimerizációval bekövetkező gyantásodás az adott hőmérsékleten a furfurol mellékreakciója. Ezzel szemben vízgőz jelenlé-

tében a furántermelés 80-85 %-os nyeredékkal valósítható meg, a véggázokban pedig a CO_2 és H_2 ekvimolekuláris mennyiségben van jelen.

Vándor kinetikai vizsgálatai alapján bebizonyosodott, hogy a furfurol dekarbonilezési reakciója vizgőz feleslegben közelítően kinetikusan másodrendű reakció szerint megy végbe. Ebből arra lehet következtetni, hogy a reakció gázfázisban lejátszódó Cannizzaro-típusú átalakulás. A furfurolnak közvetlen furánkarbonsavvá történő oxidálása, majd dekarboxileződése nem áll összhangban a megfigyelt másodrendű reakció renddel, mivel a furánkarbonsav 200°C hőmérséklet felett igen gyorsan dekarboxileződik. A vizgőz speciális nyomása-, - mint a Cannizzaro-reakciónál feltételezhető- konstans.

Megjegyezzük, hogy a /2/ reakcióegyenlet szerinti irodalmi és szabadalmi termelési értéket Magyarországon több kutatóhelyen nem sikerült reprodukálni. Az eljárást külföldön használják. A mi kezdeményezésünkre azért is szükség volt, mert korábban nem állt megfelelő "Know-how" rendelkezésünkre. Az /1/ és /2/ reakcióegyenlet sokszor eltérő magyarázatai nem engednek következtetni a természetesen ipari titokként kezelt gyártáskörülmények részleteire.

5. A furfurol katalitikus oxidatív dekarboxilezése

A furán laboratóriumi méretű előállítását általában folyadékfázisban, több lépésben, furánkarbonsavon keresztül valósították meg. Az előállítás azon alapul, hogy a furfurol NaOH -oldat CuO és kevés Ag_2O katalizátor jelenlétében levegő hatására 90-95 %-os termeléssel furán-2-karbonsavvá alakul át. Narasaki szerint a furán-2-karbonsav CuO katalizátor jelenlétében termikusan 70 %-os termeléssel dekarboxileződik /F.11./. A furfurol furán-2-karbonsavvá történő átalakítása más reagens hatására is lejátszódik.

Andrisano a folyamatot H_2O_2 segítségével is jó termeléssel valósította meg /F.12./. A furán-2-karbonsav dekarboxilezésére több, laboratóriumi méretben végezhető eljárás is ismeretes /F.13./. Ezek a Magyarországon is megvalósított laboratóriumi méretű reprodukciós vizsgálatok természetesen nem alkalmasak ipari

méretű kivitelezésre.

Mi a furán készítését furfurolból - az előző eljárásokkal szemben - gőzfázisban oxidatív körülmények között valósítottuk meg /I.-VI./ Milas és Walsh vizsgálataiból /F.14./ kiindulva, akik a furfurool oxidációját - V_2O_5 katalizátort alkalmazva - a levegő oxigénjével, oxigénfelesleggel végezték el, és jó termeléssel maleinsavat nyertek. Arra a következtetésre jutotunk, hogy amennyiben a folyamat a szerzők által megadott reakciómechanizmus alapján /4/ furánon keresztül játszódik le, úgy alkalmas katalizátort és megfelelő reakciókörülményeket választva, a furfurool parciális oxidációja furánná is megvalósítható, illetve megakadályozható a furán további oxidációja. Ezen megfontolás alapján a furfuroolt a levegő oxigénjével, illetve oxigénnel dúsított inert gázzal sikeres oxidatív dekarboxilezés alá vetettük /3/ /I.-VI./.

A /2/ és /3/ egyenlettel jelzett folyamatok reakcióhőjét összehasonlítva láthatjuk, hogy az általunk megvalósított oxidatív dekarboxileződés reakcióhője /3/ lényegesen magasabb, mint az előző folyamaté /2/. Mivel célunk üzemi méretű kémiai technológia kialakítása volt, a nagy mintegy tízszeresére megnőtt reakcióhő miatt ezen reakciók megvalósítására több, alant ismertetett új típusú reaktor kialakítására kényszerültünk. Módszerünkkel végzett műveletek, eljárások nem érzékenyek, jól reprodukálhatók, méretnagyíthatók /VI./.

II. Pirofóros fémek készítése és felhasználása /II.1-18./

1. Heterogén gőzfázisú reaktorok pirofóros fémek és furán előállítására

Megállapítottuk, hogy az ólomoxid vagy bizmutoxid levegővel a furfuroolt oxidatív dekarboxilezéssel furánná alakítja /I/. Vizsgáltuk a furfurool ólomoxiddal, levegőmentes gőzfázisú heterogén eljárással végbevitt oxidatív dekarboxileződésének optimális körülményeit. A reakció során az ólom olvadáspontja alatti hőmérsékleten furán és pirofóros ólom képződik. A pirofóros ólom levegővel ismét ólomoxiddá alakítható.

Az így nyert ólomoxid számos példa értékesíthető kemikáliaként, vagy akkumulátorok elektródjainak előállításához, ha megfelelő oxigéntartalomra van beállítva.

A furfurolból történő furán és a pirofóros ólom egyidejű előállítása számításaink alapján ipari méretekben is gazdaságosnak ígérkezik /II. 1-7., 9-10., 16-18/.

2. Furfuril- és benzilalkohol gőzfázisú oxidációja

Vizsgáltuk a furfurilalkohol és a benzilalkohol, gőzfázisú, levegő nélküli oxidációját ólomoxiddal töltött reaktorban. Furfurilalkohol esetén a folyamat furánt és pirofóros ólmot szolgáltatott. A benzilalkohol oxidációja ólomoxid jelenlétében különböző hőmérsékleteken benzaldehidet, benzoesavat és pirofóros ólmot eredményezett. Ólomoxidból és metil- vagy etilalkoholból is pirofóros ólom készíthető. Ezen vizsgálatok bizonyítják, hogy a II. fejezetben ismertetett oxidációs módszer más szerves anyagokra is alkalmazható /II. 12./.

3. Pirrol előállítása furfurolból egy lépéses gőzfázisú katalitikus módszerrel

A furánt viszonylag nehéz izolálni. Ezért új eljárás technikával két reaktort kapcsoltunk sorba. Furfurolból Jurjev szintézissel így állítottunk elő pirrolt.

A furán előállítási reakció véggázaiból a széndioxidot eltávolítottuk, majd 40°C-ra fűtött nátriumhidroxid oldattal töltött gazométeren keresztül egy másik reaktorba vezettük a furánt, ahol ammónia jelenlétében alumíniumoxid katalizátoron pirrolt nyertünk. A kétlépéses gőzfázisú reakció izolálása nélküli összekapcsolása energia, munkabér és idő megtakarítást, továbbá anyagveszteség csökkenést eredményez /I. 7., 8., II. 13./.

4. Maleinsavanhidrid előállítása furfurolból egy lépésben

Furfurolból /II.1./ pont szerinti módon furánt előállítva és melléktermékeitől megszabadítva, majd izolálás nélkül egy másik reaktorba vezetve - mint a 3.pontban láttuk -, levegővel vanádiumpentoxid katalizátoron maleinsavanhidridet kaptunk. A furánt tehát nem kell izolálni. Az egy lépéses módszer tehát ipari méretben

eljárástechnikai előnyt jelenthet /4/ /I.6./.

5. Wurtz-jellegű reakciók kémiai és fizikai úton készített pirofóros ólom felhasználásával

Ólomoxid és furfurol egymásra hatása 300°C-on furánt és pirofóros ólmot eredményez. Az utóbbi esetenként már 0-100°C hőmérsékleten is alkalmas Wurtz jellegű szintézisek végrehajtására. Szerves halogénvegyületeket oldószerben, vagy anélkül, pirofóros ólommal keverve Wurtz-jellegű reakció játszódik le és ólomoxid keletkezik. A felhasználandó ólom mennyisége a specifikus felületétől illetve az aktivitását meghatározó készítési körülményektől függ /II. 8., 11., 14-15/.

Kidolgoztuk az elektromágneses /IV.3./ és elektroerősítés /IV.3./ fémporlasztás módszerét. Az eljárást inert gázban, halogénszármazék gőzében alacsony nyomáson, vagy folyadék alatt, oxidmentes körülmények között tudtuk foganatosítani. Ilymódon, 5-10 mp nagyságu, szükség esetén 100 mp méretű fémszemcséket biztonsággal tudtuk előállítani. Az így nyert fémpor - a kémiai reakcióval nyert fémporokhoz hasonlóan - alkalmas Wurtz-jellegű szintézisek kivitelezésére.

Legujabb kísérleteink szerint nagy specifikus felület és minimális oxidtartalom esetén más fémek, pl. a Bi, Zn, Cd, Sn, Al, Fe azonos célú felhasználása is eredményes. A fémporokból aktivitásuktól függően a stöchiometriai aránynál nagyobb mennyiséget viszünk reakcióba.

Ezzel a módszerrel monoklór-ecetsavból borostyánkősav;
-klór-propionsavból adipinsav; acetyl-kloridból diacetyl;
benzoyl-kloridból benzil, n-butyl-bromidból n-oktán és benzil-kloridból difenil-etán készíthető /II.15./.

Az o-, m- és p-nitro-klór-benzolból /II.15./, a megfelelő dinitro-difenil-származékokat is sikerült előállítani.

A módszer alkalmazhatóságának köre a csökkent reakciókészségű halogénszármazékoktól eltekintve - pl. a difenil előállítását klór-benzolból eddig nem sikerült megvalósítanunk - igen szélesnek mutatkozik. A modellvegyületek megválasztásánál ezideig kizárólag a módszer általánosíthatóságának vizsgálatára irányuló törekvés vezetett bennünket. A fémpor előállítását az

"Eróziós fémporlasztás" című fejezetben írtuk le /IV. 4./.

Alkil- és aril-halogének gőzében elektromos erózióval előállított fémforgács in statu nascendi fémorganikus kötésbe vihető, mielőtt a fémpor oxidálódhatna. Ezért ez a legelőnyösebbnek talált preparatív körülmény.

6. Kémiai reakciók alkilhaloidok, ólomoxid és furfurol egyidejű jelenlétében

Alkilhaloid, furfurol és ólomoxid reakciója során 300°C hőmérsékleten az ólomoxidból pirofóros ólom keletkezik, mely képződése pillanatában ólom-alkil-vegyületet képezhet, vagy a körülményektől és kiinduló anyagoktól függően Wurtz-jellegű reakciót segít elő. Az ólomnak ólom-alkillé történő átalakulása a furfurol gyantásodása miatt korlátozott.

A reakciót inkább a metodikai érdekessége miatt említem, hiszen két reakciólépést, melyeket egymástól függetlenül ismerünk, egy munkafolyamattal vitelezhetünk ki.

A metil-, etil-, és propilalkohol, a furfurolhoz hasonlóan, 300°C hőmérsékleten kisebb gyantásodási veszéllyel alkalmas az ólomoxidok pirofóros ólomra történő redukálására.

III. Fémömlédékházas reaktorok /III. 1-18./

1. Ólomömlédékházas reaktorok

A furfurolt levegővel ólom- vagy bizmutömlédéken átbuborékoltatva a fémömlédéket, mint szerves "oxidáló katalizátor" oxidatív dekarboxilezéssel furánt termelt.

Az ömlédékházas reaktoroknál egy reaktorelem egy buborék, kis térfogata miatt nincs helyi túlmelegedés. A buborék felszállási ideje a kontakt idő. A buborék-reaktorelem nyomása a felszállás folyamán hidrosztatikai okok miatt fokozatosan csökken, ezáltal a "katalizátor" érintkezési felülete növekszik, mindig új aktiv katalitikus helyek keletkeznek.

Eljárásunknál /3/ a reakcióhő a korábbi irodalmi adatokhoz viszonyítva /I.F./ mintegy tizszeresére nő. Az ömlédékházas reaktornál a hőelvezetés problémája megoldható.

Kísérleteink során az ólomömladék alján buborékoltattunk be levegőt. A furfurool felszállását az ömladék alá süllyesztett kerámiatestek segítségével késleltettük. Az ólomoxidtartalmu buborék a furfurollal kb. fél reaktormagasságban találkozott. Az ólomoxid a furfuroolt oxidative furánná dekarboxilezve fémmé redukálódik. Az ömladék ez esetben "kémiai ágensként" szerepel. Ez a módszer alkalmas szénhidrogének, alkoholok, aldehidek stb. teljes vagy parciális oxidálására is.

Berendezésünkkel 700°C hőmérséklet alatt olvadó fémek ömlédeke alkalmas szerves vegyületek katalitikus kémiai reakciónak vizsgálatára.

2. Ricinolsav-metilészter krakkolása

Ricinolsav-metilésztert krakkoltunk korábbi munkánk során horzsakő és kvarcdarabkák felületén. Ujabban végzett kísérleteink szerint hasznosabb krakktermék keletkezik ólomömladékágyas reaktoron történő átbuborékoltatással 550°C hőmérsékleten.

Legelőnyösebb hőmérsékleteloszlást ebben a reaktorban lehet betartani, ahol a buborék belső térfogata és az általa kevert ólomfürdő is hőgradiensmentes.

Az ólomömléken 550°C hőmérsékleten a ricinolsavmetilészter vagy a ricin-elaidinsav-metilészter gőzeit átbuborékoltatva hőbontással undecoilénsav-metilésztert /8/ kaptunk /III. 11, 12./.

3. Szénhidrogének bontása ólomömladékágyas reaktorban

Az ólomömladékágyas reaktort az előbb részletezetteken kívül a szénhidrogének vizes hőbontására is sikerrel alkalmaztuk. Segítségével 730°C - hőmérsékleten a városi világítógáz dusítására alkalmas 12500 kcal/m^3 hidrogéndús gázkomponenst kaptunk. Az eljárás üzemeshető, ugyanis a fenti kedvező hőátadási viszonyok miatt a reaktor keresztmetszete a dolgozatainkban kifejtett elvek szerint egyenes arányban van a termelt anyag mennyiséggel /VI. 1, 2., 7., 8./.

Előnye a berendezésnek, hogy a katalitikus hatású fémömladék alkalmazása esetén kéntelenítést is el lehet érni. A képződő ólomszulfid a felszínről eltávolítható.

Vizsgálataink szerint a vizes hőbontásban a fémömladéknek a hőátadáson kívül katalitikus szerepe is van, ezért a keletkezett anyagok minősége és mennyisége az alkalmazott ólom, cink, ón, illetve más 700°C hőmérséklet alatt olvadó fémek illetve fémötvözetek minőségétől függően változik. G.M.Schwab elméleti vizsgálatait /J. III.1./ preparatív eredményekkel tudtuk igazolni /III. 1-18./.

A vizes bontást butánnal, pentánnal, petroléterrel, könnyű- és nehézbenzinnel és paraffinolajjal végeztük el sikeresen. A módszer alkalmas kisebb gyakorlati jelentőségű petróleum frakciók értékesítésére magas hőmérsékleten működő tüzelőanyagcellák szénhidrogén-, illetve hidrogénellátására, mivel a vizes bontás gázterméke sok hidrogént tartalmaz /III. 7., 13-14., 16./.

IV. Porlasztásos módszerek

Folyamatos diszpergáló eljárásokkal gyorsított kémiai és fizikai átalakulások tanulmányozása /IV. 1; 2; 3; 4/

Amennyiben az ömladékágyas reakcióknál megnöveljük a gáz/ömladék térfogat arányát, fémködöt termelő, s azt katalizátorként felhasználható rendszerhez jutunk. Pneumatikus porlasztóinkkal nem fémes reakciókomponensek egymással történő diszpergálását is megvalósítottuk.

A szulfonálást, észterezítést, nitrálást, szappanosítást reakció modellnek használtuk fel.

Két új filmreaktorcsaládot, továbbá elektromos fémporlasztásos módszereket fejlesztettünk ki. A viszkózus anyagok porlasztását forgó kefével sikerült megvalósítani. A berendezés forgótárcsás porlasztóként is működik. A módszer ömlédek, folyadékok, sőt rostos zuzalékok porlasztására is felhasználható. Szövetek porózussá tételét, illetve porlasztását nyomással, főzéssel egybekötött hirtelen dilatálással értük el.

A téma hasznosítása komplex munka, sokoldalú feladatokat rótt ránk.

IV.1. Pneumatikus porlasztás /IV. 1; 1-11/

1.1. Porlasztott fémömlédek előállítása és szerves katalitikus felhasználása furán előállítására /IV. 1; 1/

Rekatort készítettünk, melyben 800°C hőmérséklet alatt olvadó fémömlédekből pneumatikus porlasztással fémködöt állítottunk elő. A fémömlédek katalizátor regenerálásáról a reaktorban folyamatosan gondoskodunk. Reaktorunkban a fém és fémoxid reakciója nagy felületen, kedvező hőátadási viszonyok között játszódik le /3, 5, 6/. Kémiai modellnek a furfurof-furán oxidatív dekarboxilezési reakcióját használtuk. A szerves anyag, levegő és fémköd együttes alkalmazása oxidációs katalitikus körülményeket biztosít. Amennyiben először az ólomömlédek levegővel porlasztjuk /5/, azaz először az oxigént adjuk a fémhez, az előállított fémoxidködhez juttatunk furfurof /6/, vagy más gőzállapotú szerves reaktánst, úgy kémiai ágenssel végrehajtott ködfázisú reakcióról beszélhetünk.

1.2. Pneumatikus porlasztás katalizátorok előállítása, folyamatos kémiai reakciók illetve folyamatos szárítási műveletek kivitelezése érdekében /IV. 1.2/

A készülékünket, mint minden specifikus felületnöveléssel gyorsított folyamatos kémiai eljárásunkat, így a most tárgyalandó pneumatikus porlasztásos módszert is, komplett laboratórium formájában készítettük el.

A forgótárcsás porlasztók sok előny mellett hátránnyal is rendelkeznek. Ezért fejlesztettünk ki pneumatikus porlasztásos kémiai technológiáinkat. Segítségével szakaszos műveletek folyamatosra dolgozhatók át.

Szakaszos reakciók porlasztásos módszerre történő átalakításakor 24 munkaóra alatt általában elérhetők a klasszikus paraméterek. Üzemi porlasztóink mozgó alkatrészt nem tartalmaznak, lineárisan méretnagyíthatók. A kémiai reakció jellege nem változik a folyamatosítás és méretnagyítás során, szemben a gőzfázisú katalízisre történő átdolgozással. A módszer előnye, a reakcióidő csökkentése, az alacsonyabb hőmérsékleten történő alkalmazható-

ság, a kiméletesebb reakciókörülmények, egyszerűbb művelet, a kisebb hőforrássűrűség, az állandó, de kicsi koncentrációgradiens, kevés melléktermék, a folyamatosság és az automatizálhatóság. A reakció jellegének változása nélkül előnyösebb körülmények között alkalmazható a porlasztásos módszer. További előny a kisméretű készülék nagy teljesítménye.

Laboratóriumi méretű komplett berendezésünk 30-3000 ml/óra sebességű porlasztásos adagolásra készült. A teljesítményt a porlasztónyílás keresztmetszete, a porlasztógáz nyomása, a folyadék felületi feszültsége, viszkozitása és koncentrációja határozza meg. Laboratóriumi berendezéseink porlasztófejei túszelepre emlékeztetnek.

Planparallelesítési eljárásunkkal /VI/ egy dimenzió mentén elvégzett méretnagyítással résporlasztókat és körrésporlasztókat fejlesztettünk ki.

A réstávolság és szórásirány változtatható. A termelés egyenesen arányos a réshosszal. A porlasztókba egyidejűleg két, három és négy diszpergálандó komponens táplálható be. Egyik komponens általában gőz vagy gáz, mely a diszpergáló energiát szolgáltatja. Egyenes résporlasztóból 30 cm-es, körrésporlasztóval 31 cm-es réshosszat készítettünk legnagyobb méretként. Nincs elvi vagy gyakorlati akadálya nagyobb méretűek előállításának sem.

A vízszintesen szóró körrésporlasztók a forgótárcsás porlasztókkal azonos ködképet adnak, azonos célra is használhatók fel. Porlasztóink egy része fűthető, ezekben inert gáztérben megfelelő szerkezeti anyagok esetén 800°C hőmérséklet alatt olvadó anyagok, tehát fémek porlasztása is lehetővé vált. Ez esetben a porlasztófej szerkezeti anyaga alumíniumoxid kerámia volt. Korrozív ágensek alkalmazása esetén saválló acél, üveg, kvarc, fém- porlasztófej használata célszerű.

A pneumatikus diszpergáló művelet során porlaszthatunk gázzal, illetve a túlhevített folyadékhalmazállapotú reakciópartner gőzéval is. Különösen alacsony tenziójú oldószerek használatánál előnyös ez az eljárás, mert a porlasztógáz, pl. sűrített levegő túl sok gőzt vinne magával.

Készülékeinken nitrálást, szappanosítást, észteresítést viteleztünk ki. Különösen alaposan tanulmányoztuk a dodecylbenzol

sulfonálását, utóbbi eljárást intézetünkben hallgatói gyakorlatokon is bevezettük. Segítségével a hallgatók szobahőmérsékleten világos krémszínű mosópasztát állítanak elő. Pasztát forgókefék berendezésünkkel porlasztva száríthatjuk.

Két folyadékból pneumatikus porlasztással emulziót készítettünk.

Az 500°C alatt olvadó fémek nitrogénnel vagy levegővel történő porlasztásával fémport és fém-fémoxid vegyes port készítettünk. Az utóbbi ólom, felhasználása esetén ólomakkumulátor lemezek nyersanyagának előállítására használható. Az ólom-ólom-oxid arány az uthossz és a hőmérséklet paraméterek változtatásával valamint a diszpergáló gáz oxigéntartalmának változtatásával a kívánt értékre szabályozható. E célra a Labor Műszeripari Művekben 50 kg/óra teljesítményű fémporlasztó berendezést készítettünk.

Kis sebességű reakciók kivitelezése érdekében külön fejezetben ismertetendő filmreaktorcsaládot fejlesztettünk ki az ún. utóreakciók teljessé tétele érdekében. Ezek önállóan is felhasználhatók kémiai reakciók kivitelezésére.

A tűszelepszerű porlasztófejeknek a kb. $2 \times 2 \times 2$ mm méretű oszocsz részét geometriailag produkálható kivitelben kell készíteni, még üveg és kvarc használata esetén is, amikor a parányi méretek és a képlékenységi miatt legnehezebb az alak kiképzés.

A diszpergált közeg kettőnél több anyag keveréke is lehet. Emulzió és szuszpenzió is porlasztható, illetve porlasztással elkészíthető. A termék szükség esetén - például kis reakciósebességű komponensek esetén - visszatáplálható.

Két komponensű porlasztóval több, heterogén fázisban levő anyagot is lehet porlasztani. Ez esetben célszerű a komponenseket külön adagolni egy közös, intenzíven kevert edénybe, majd ezt az elődiszpergált keveréket porlasztásra beadagolni. A porlasztóban a csepphiba elkerülése céljából "osörgedező filmmel" szükséges folyamatosan adagolni. Porlasztáskor köd, füst, vegyes köd és vegyes füst állítható elő, ahol a komponensek a cseppek belül, vagy egymás mellett külön helyezkednek el. Gázok és folyadékok adagolását konstans nyomásra állítás után, konstans keresztmetszettel biztosítjuk. Az adagoló és a porlasztórendszer nyomásterét egy-

mástól függetlenítjük, így a szivóhatás-változás az adagolást nem befolyásolja. A szerves, vagy fémömléket fűtött bürettából adagoljuk.

A paraméterek a kémiai műveletek során automatizálhatóan betarthatók. A reakciótérben köd, vegyes köd illetve emulzió keletkezik, ami a kémiai reakciók feltétele. A falra kondenzált emulzió a temperált reaktor falán lecsurog. A osurgási uthosszat a kémiai reakció idő-igényének megfelelően választjuk meg. Erre általában 500 ml/óra beadagolási sebesség mellett 70 mm átmérőjű, 1-2 m hosszú, hőmérséklet szabályozott üvegcsőfelület megfelelő. A porlasztásos folyamatos kémiai reakciók általában a szakaszos klasszikus folyamatoknál 50-100°C-al alacsonyabb hőmérsékleten játszódnak le, laboratóriumi és ipari méretben.

A porlasztásos kémiai reakció során a reakciópartner két-három nagyságrenddel rövidebb ideig van kitéve az ágens behatásának. Egyes esetekben a reakcióelegyet néhány óráig kell állni hagyni, amikor az emulzió keverés, hűtés és hőközlés nélkül is utóreakció hatásának van kitéve. Más alkalommal hűtéssel, vagy kémiai módszerekkel a reakció gyors befagyasztásáról kell gondoskodni.

A klasszikus módszerek folyamatos technológiára történő átdolgozásánál a teendőket a következőkben foglalhatjuk össze:

a) A klasszikus eljárás reprodukálása a reakció megismerése érdekében.

b) Vizsgálandó a termelés alakulása a molarány, a kondenzáció, réstávolság, cseppátmérő, porlasztóenergia, gáz-gőznyomás, beadagolási intenzitás, térsebesség, hőfok, utóreaktor hőfoka és az idő paraméterek függvényében.

c) Megoldandó a por, köd és oldószer regenerálása a porlasztótérből adszorpciával, hűtéssel, ciklon alkalmazásával, kémiai vagy fizikai úton.

d) Megtervezendők: a reakciótérfogat, reaktorforma, a reakció hőmérséklet lefutása és az utóreaktorok formája szerkezeti anyaga, hőmérséklete.

e) Az elért eredmények összehasonlítandók a klasszikus technológiával.

f) Kevésszámu kísérlettel eldönthető, ezért eldöntendő, hogy kivitelezhető-e az alkalmazott szakaszos módszer folyamatos technológiára. Klórozás, szulfonálás, szulfoklórozás, amidálás, szappanosítás, nitrálás, észterezés és más heterogénfázisu reakciók porlasztásos kivitelezésére használtuk módszerünket.

A berendezésünk alkalmas szárítási műveletekre is. Kifejlesztettünk 200°C alatt folyamatos technológiával működő üzemi termelésre alkalmas komplett porlasztóberendezéseket, melyek kémiai folyamatok, szárításos műveletek kivitelezésére építőszekrényyszerűen szerelhetők össze. Ezek teszik lehetővé műszaki fejlesztés folyamán célberendezések gyors összeállítását kémiai reakciók folyamatos kivitele, illetve porlasztásos szárítás érdekében.

A szárításnál - szemben a kémiai reaktorokkal - idegen szárítógázra van szükség, ezért a készülék térfogata nagyra méretezendő. Amennyiben alacsonyabb hőmérsékleten kell szárítani, a célt hosszabb uton, több gyűrű egymásra szerelésével érjük el. Perforált falon sűrűn elhelyezett lyukakon érkezik a száraz levegő a készülékbe, s légpárnát alkot, mely megvédi a nedves por falra rakódását. A készülék falát infravörös szárítónak lehet kiképezni. A gyűrűk folyadék cirkulációval vagy gőzzel is fűthetők, hűthetők. Steril és oxigénmentes körülmények között szilikagéles szárítót, oxigén kivonó készüléket, kompresszort, ventillátort kell közbeiktatni az értékes, tisztított és steril gáz cirkuláltatására. A kompressziós ágat puffertartállyal is el kell látni.

Hosszu szedimentálási uttal 50 %-os nedvességtartalmu 30°C hőmérsékletű szabad levegőn is szárítani lehet. Részleges szárítás után folyamatos centrifugára vihető az anyag. Növényi és állati eredetű, emberi és állati élelmezést szolgáló nedveket, folyadékokat, szövet zuzalékokat, vegyipari célú folyadékokat kiméletesen, kis szárítási kontaktidővel, alacsony hőmérsékleten lehet, idegen hő alkalmazása nélkül részlegesen vagy teljesen bepárolni. Ilyen körülmények között inert gázban sterilen kivitelezett bepárlás még a liofilizálásnál is kiméletesebb lehet, mert az anyag hamarabb párolódik be, mint ahogy az a liofilizálásnál lehül.

Szélmentes szabad levegőn száraz nyári időben 30°C körüli hőmérsékleten 10-20 %-os nedvességtartalmu cukoroldat, mint modell, porrá, ragacsos anyaggá szárad. Az 5-25 %-os szárazanyag tartalmu hőérzékeny algopirin vizes oldata pedig száraz kristályporrá párolódik be idegen hőmennyiség felhasználása nélkül, 5 m-es uthosszon történő szedimentálás után, egy napsütötte udvarban végzett kísérleteink szerint.

Amennyiben az oldat forráspontja felett, nyomás alól porlasztunk és 20°C -kal magasabb hőmérsékletre temperáljuk a gyűrű falát és légterét, mint az oldószert forráspontja. A ki-porlasztás után kiesik az oldat szárazanyag tartalma, s a keletkezett por az oldószert túlhevített gőzében szedimentálódik. Ezután a gőz kondenzáltatható. E módszer szuszpenziók és emulziók szárítására is alkalmas.

A szedimentáló uthosszat és az alkalmazott hőmérsékletet úgy kell megválasztani, hogy a kívánt szárazanyag tartalmat megkapjuk az anyag pedig termikus bomlást ne szenvedjen.

Ugyanezt az elvet alkalmazzuk, amikor állati vagy növényi szövetzuzalékot benyomunk egy csővezetékbe, ahol az oly nyomáson, időtartalommal és uthosszon halad, hogy megfő. Szakaszosan dugattyus megoldással, vagy folyamatosan forráspontnál, magasabb hőmérsékleten porlasztótérbe engedjük az anyagot. A nyomás alól felszabadult gőz dilatál s robbanásszerű sebességgel szárad. Ez esetben laza szövetterméket kaptunk, mert a sejtek közti robbanásszerű gőzeltávozás a megfőtt szöveteket a hirtelen szárításkor meglazítja. Darabos huskészítmények kezelhetők így. Amennyiben visszatápláljuk a szárítandó pépet vagy oldatot, a szárazanyag-tartalom a kívánt százalékos értékre állítható be.

Szulfanilsav előállítása esetén porlasztásos módszerrel két kémiai reakciót, majd a végtermék megőrlésének műveletét is folyamatosan végezhetjük el. Első lépésben kémiai reakció játszódik le, majd alul magasabb hőmérsékletű gyűrűn áthaladva szedimentál. Az anyag kiszárítása, sőt hőkoztá további kémiai átalakulása és porítása folyamatosan valósítható meg.

A függőleges tengelyű körrésporlasztónk "visszintes ködképe" azonos a forgótárolás porlasztóknál megismert formával.

A mi körrésporlasztónknak azonban nincs forgó alkatrésze. Amennyiben kifejlesztett porlasztófejeink gázcsapját elzárjuk, 5-30 atm. nyomás alatt a készülékbe vitt réseken eltávolódó folyadék ugynevezett nyomásporlasztást szenved, így viszkózusabb anyagokat is porlaszthatunk. Ugyanigy készülhet emulzió is, de ez esetben természetesen két folyadék betáplálására van szükség. Olajat vízzel, például acetontmentesítés érdekében így extrahálhatunk. Az így keletkezett nagy felület alkalmas ugyan- is az oldószer pl. az aceton, diffúzióval történő eltávolítására.

Porlasztással nagy tisztaságu egyenletes szemcseméretű tiszta csapadék képzést érhetünk el, azért katalizátorok, ipari oxidkerámiák folyamatos előállítására is felhasználtuk a módszert. Elektronikus alkatrészek alapanyagául vagy pigmentként felhasználható homodiszperz vashidroxidot készítettünk.

IV.2. Filmreaktorok /IV 2; 1-13/.

A filmreaktorcsaládnak sík felületen csörgedezéssel, törölőléccel, illetve centrifugális erővel intenzifikálva halad az anyag a határfelületen, s közben előnyös kémiai és fizikai hatásnak van kitéve. A törölőléc irodalomban ismeretes maximális sebessége 300-500 m/perc. A filmreaktorok teljesítménye nő, ha azonos anyagmennyiség időegység alatt nagyobb felülettel érintkezik. Így nő a turbulencia, a hőátadás és a készülék térfogategységére eső termelt anyag volumene. Ennek az elvnek a gyakorlati alkalmazását tűztük ki célul. Az alant felsorolt kifejlesztett eljárásokat, készülékeket önálló használhatóságuk miatt külön-külön fejezetben tárgyaljuk.

2.1. Porózusfalu, folyamatosan működő filmreaktorcsalád

2.1.1. Fonalkromatográf /IV. 2; 2/; Fonalkromatográf /IV. 2; 1/

Folyadékadagolásnál a csepptérfogatnál kisebb mennyiségek adagolása nehézséget jelent, márpedig a folyamatos adagolás megkövetelné e hiba kiküszöbölését. Természetesen a csepphiba hátrányként csak kis mennyiségek folyamatos adagolásánál jelentkezik. Folyamatos adagolással ellátott cérvastagságu üvegszálakból álló

fonalreaktort fejlesztettünk ki. Ezen egy cseppnyi anyag, akár tíz percen keresztül adagolható folyamatosan. Célszerűen Y alakban két üvegfonalat összeosavarunk és két szálán csörgedezve reakciókomponenseket engedünk le, melyek az elágazásban találkoznak. A mintegy száz elemi szálból álló üvegfonalon a reakciókomponensek, illetve azok reakcióba indult keverékének az üveghez viszonyított felületi feszültség gradiensei a nagy specifikus felületű filmreaktorfalon illetve annak elemi szálaiban emulzió képződést okoznak.

Szulfonálási, nitrálási, észterezési reakciók során a klasszikus kémiai reakcióknál szokásosnál kevesebb melléktermék keletkezett. A fonál hosszát és a filmvastagságot úgy választjuk meg, hogy a reakció optimalizálva legyen. Mikroszkópfelvételeink tanulsága szerint az elemi szálak növelik a reakciókomponensek között a fázishatárt, így intenzifikálnak. "Mikroreaktorunk" kb. száz elemi üvegszálból állt. Egy méter hosszúság esetén óránként 1-3 g reakcióterméket képes előállítani, heterogénfázisu kiindulóanyagok felhasználása esetén.

Kísérleteket végeztünk 10-300 cm hosszú fonállal folyadék/folyadék és folyadék/gáz heterogénfázisu modellreakcióknál. Egy folyadék komponenst a reakciógázban fonalon "csörgedeztetve" folyadék/gáz- fázisu reakció fut le.

A fonalreaktoraink úgy vannak meg szerkesztve, hogy a fonal utja mentén érintéssel vehető minta, mely a fonalkromatográfia módszerével vizsgálható meg. Planparallellesítési módszerünket méretnagyításra dolgoztuk ki /VI. 7, 8/, azonban ez értelemszerűen méretcsökkentésre is felhasználható. A fonal kromatográfiát a nagyobb méretű kromatográfiás eljárásokból is így fejlesztettük ki, méretcsökkentéssel. A papír- és a vékonyrétegkromatográfiát, azaz a sík alaku kromatográfiát egy dimenzióval csökkentettük. A méretcsökkentést a módszerek előnyeinek megtartásával hajtottuk végre.

A háromdimenziósnak tekinthető oszlopkromatográfot - az előzővel szemben - kétdimenzióval csökkentve jutottunk a fonal-kromatográfiás mérethez.

A kétféle reaktortípus között azonban nemcsak méretkülönbségek vannak, hanem a kromatogram kifejlesztése is mindkettőben más. Ezért az azonos dimenzióju fonalkromatogram kivitelezése attól függ, hogy azt melyik típusból származtattuk le. Egy mm^2 keresztmetszethez nem tulságosan távolálló fonalkromatográfot, a klorofilek, karotinok szétválasztásával próbáltuk ki.

2.1.2. Szalag- és függönyreaktorok /IV. 2; 11/

Korábban kidolgozott "planparallellesítési" /VI. 7, 8/ elveinkkel a fonalreaktorból szalag- és függönyreaktorokat készítettünk, amelyek teljesítménye lineáris összefüggésben van a nagyítás mértékével. A szalag vagy függöny felső éleire Y keresztmetszettel adagolhatjuk a reakciópartnert. A ráporlasztással történő adagolás még előnyösebb, különösen, ha párhuzamos függönyrendszert vagy körfüggönnyt használunk az üzemelés érdekében. Függönyreaktorok teljesítménye nagy: $2-3 \text{ kg/m}^2$ óra. Szobanagyságu kb. $6 \times 5 \text{ m}$ párhuzamos függönyrendszer napi több tíz tonna teljesítményt ad. A reakcióter levegőjét hőcserélőn cirkuláltatva hűteni kell.

A szalagreaktorral foszforsav észtereit, - növényvédőszert gyártó termelő üzemet - építettünk Szegeden /IV. 2; 7/.

2.1.3. Hidrosztatikus nyomással működő homokoszlopreaktorok /IV. 2; 3, 4/.

Kétdimenziós porózusfalu szalag-film reaktorunkból lineáris számításal történő méretnagyítási elveink szerint, /VI. 8/ a függönyreaktor, belőle homokoszlop reaktort, azaz három dimenziós porózus filmreaktor készítettünk. "Homok" alatt arena marina-t, mosott homokot, vagy hasonló nagyságu elemi szemcsékből álló vagy más célszerűen megválasztott, filmhatást keltő durva szemcséjű port értünk. A homokszemcsén hasonló diszperziós folyamat játszódik le, mint az üvegszöveten.

Folyadék/folyadék heterogén fázisu reakciók kivitelezésére még gázképződéssel járó reakciók is használhatók. Nitrálásnál például a fejlődő gázok felfelé távoznak s a homokot közben megkeverik. A kémiai reakciókomponenseket inert anyaggal hígítjuk, oszörgedezéssel a porózusfalu filmreaktoron, a homokoszlop-reaktoron lecsurgatjuk. Így elméletileg "végtelen keresztmetszet-nagyítást",

érhetünk el és gyakorlatilag is igen széles oszlopreaktort készíthetünk /VI.8./. Csőbe helyezett üvegkóc, köralakura vágott üvegszövetkorongok, vagy előregyártott porózus kerámiák is alkalmazhatók oszlopreaktortöltetként. A módszerrel benzolt nitrálhatunk, dodecilbenzolt szulfonálhatunk. A háromdimenziós méretnagyítást tehát hasznosítottuk /IV. 2; 10/.

2.1.4. Nyomással működő homokoszlopreaktor /VI. 10/

Adott csőkeresztmetszet megtartása esetén a méretnagyítás a hossz irányában történhet. A káros lokális hőemelkedés elkerülése céljából a folyadék sebességét növelni kell. Ezt elérhetjük ha nagyobb szemcseátmérőjű homokot alkalmazunk, ha vákuummal szívjuk az anyagot, vagy ha nagy hidrosztatikai nyomást biztosítunk. Ilyen esetben az egész térben turbulencia keletkezik, s ez előnyös. A hőzőna a reaktor egész hossza mentén megnyújtható. Kígyó alakú reaktor hőserélő fürdőn áthaladva előnyösebb kémiai technológiai hatást eredményez. Kémikáliák a cső hossza mentén bárhol hozzáadhatók a reakcióelegyhez. Így többlépéses kémiai reakciók lefolytathatók, a koncentrációgradienst jelentősen csökkentve. Így a tér hőforrás sűrűsége is lecsökken.

Anyagvisszatáplálás, cirkuláltatás megoldható a berendezéssel. Ha csökken a szemcse méret, azonos lineáris sebességnél a turbulencia nő. Ennek határt szab a gazdaságosság, mert azonos folyadéknyomás esetén a szemcsecsökkenés az áramlást csökkenti, túlzott szemcse méretnagyság pedig a folyamatot hatástalanítja. Minden szemcse nagysághoz más optimális nyomás és áramlási sebesség tartozik.

E módszerrel hőgradiensmentes gőzfázisú heterogén katalitikus reaktor készíthető /IV. 2; 8/.

2.1.5. Centrifugális erővel intenzifikált homokoszlopreaktorok

/Forgó homokkorongreaktor; U-keresztmetszetű forgó homokkorongreaktor; vízhűtéssel együtt forgó U-keresztmetszetű homokkorongreaktor, Spirálcsővű forgó homokoszlopreaktor; spirális szalag alakú homokkal töltött centrifugálreaktor/.

Homokoszlopreaktort centrifugának képezzük ki. A heterogén-

fázisu reakciókomponensek a nagy centrifugális erő miatt az oszlopon gyorsan áthaladva emulgeálódnak.

A centrifugál homokoszlop reaktort tengelyében töltjük. Forgás közben a folyadék radiális irányban távozik, áthaladva a forgó homokoszlop reaktoron. Az előbbiekhöz viszonyított előny az, hogy a folyadékot hajtó erő legolcsóbban így állítható elő. Az emulzió, azaz a reakció végtermék zsugorított szűrőlemezen keresztül távozik. A "homokot" zsugorított szűrőtömb is helyettesítheti. A forgás miatt a centrifugális erő a cső nagyfoku kiegyensúlyozottságát igényli a tervezőtől. A forgó homokoszlop-reaktor erős léghűtésnek van kitéve, a reakció hő elvezetése így biztosított.

A homokoszlop centrifugál reaktor forgásidomát elkészítve centrifugál-homok-korongreaktort kapunk, ahol az áramló anyag frontja kiszélesedik, így az emulgeáló hatást fokozhatjuk. Ez a méretnövelés a "planparallellesítési" módszerünk egyik formája.

Az előbbi korongreaktort a forgástengelyt metsző síkban ábrázolva U-alakban elkészíthetjük. Ebben a centrifugális erőterében a közlekedőedények törvényei szerint halad az anyagáram.

Az első berendezést dupla köpennyel vízhűtéssel látjuk el, így forgás közben a hűtővíz, valamint a reakciókomponensek áthaladása egyaránt folyamatos. Homokkal töltött csövet spirálisan homokoszloppá kiképezve, megfelelő forgás közben történő kiegyensúlyozás után, kialakult új reaktor vízhűtéssel is szerkeszthető. A spirális csőreaktor síkja a forgástengelyre merőleges.

Az előző berendezést a tengellyel párhuzamos irányban méret-nagyítva spirálszalag alakú, homokoszlopreaktort készíthetünk. Az elkészített modelljeink jól diszpergáltak.

2.1.6. Pépreaktor

A filmreaktorok esetében a kémiai reakció a fizikai-kémiai-lag értelmezett filmréteg vastagságán belül játszódik le a szilárd határfelület közelében, továbbá azon a helyeken, ahol nagy a sebességgradiens.

A felületi feszültség és a koncentrációgradiensek következtében a nagy specifikus felületű filmreaktor fal felületén kialakult diszpergáló erőt az anyagáramsebesség emelésével növelni lehet

Igy a folyamat intenzifikálható. Az eddig ismertetett porózus falu filmreaktoraink porózus anyaga, amit a továbbiakban "homok"-nak nevezünk, a készülékhez viszonyítva áll. A szemcsék egymáshoz értek és pedig mindig ugyanazon a ponton, még a centrifugálreaktorban is. A most ismertetett "pépreaktor" a porózusfalu filmreaktor családunk utolsó tagja. A szemcse az eddigiekkel szemben a készülékhez képest és egymással szemben is állandó mozgásban van. A szemcsék - a közti folyadék vagy filmréteg miatt - csak néha ütődnek egymáshoz. A reakciótermék és homok tixotrop állapotot kap az intenzív mozgástól.

Az anyagáram nagy sebességgradiensei, a szemcsék intenzív mozgása erőteljes keveredést, turbulenciát, jó hőátadást, hőgradiensmentes reaktorteret, tehát intenzifikált kémiai reakciókörülményt biztosítanak.

E készülékre folyamatos kémiai technológiák jól adaptálhatók. Természetesen a szerkezeti anyagokat, beleértve az ún. "homok szemcse" anyagát is, megfelelően kell minden kémiai technológiai lépésnél megválasztani. E készüléknél is nagy a korábbi rotációs filmreaktorhoz viszonyított általunk definiált filmreaktor faktor f :

$$f = \frac{V_1}{V_2} = \frac{F \cdot d}{V_2}$$

V_1 = a homok felületének és az aktív filmvastagság szorzata

V_2 = reakciókomponensek össztérfogata

d = a kémiailag aktív filmvastagság

F = a "homok" felülete

azaz a folyadék aktív filmállapotú térfogatának és a reakciókomponensek össztérfogatának hányadosa.

A reakcióedényt csőalakúra választjuk alul zsugorított üvegszűrőt alkalmazva. A reakciókomponensek felül juthatnak a rendszerbe, a reakció végtermékei alul távoznak.

A gépreaktorban - kémiai technológiai igény szerint értékelve - nincs hőmérsékletgradiens és koncentrációgradiens.

Folyadékon belül elérhető legnagyobb sebességgradiens a következő fejezetben ismertetett forgókefével mint keverővel érhető el.

IV. 2.2. Forgókefe mint filmreaktor, keverővel ellátott reaktor, ventillátor, forgótárcsás porlasztó és füstöt, ködöt elnyelő ciklon /IV. 2; 8, 9/

A filmreaktorok hengeralakú, illetve nyújtott kupalakú csövek, melyekben a forgóléc belülről, alkotójuk mentén filmszerűen keni a falra a kémiai reakcióba kerülő folyékony reakciókomponenseket. A forgóléc mikroszkópikus méretű örvénylést idéz elő, amelynek a felületi pontjai a kémiai és fizikai változások aktív helyei. Az ismert filmreaktorok maximális törlősebessége percenként 300-500 m. E sebesség a klasszikus berendezésekkel nem léphető túl, illetve a túllépés nem gazdaságos. Amennyiben a törlőlécet egy cm-es szalagokra vágjuk, majd 5 mm-esekre, végül 1 mm-esekre s a törlő elemeket sakktábla szerűen szétosztva azonos sebességgel törlünk, akkor az ellenállás és a turbulencia foka nő. E gondolatot forgókeféig vite, nagy sebesség érhető el, hiszen a szálak a szakítás irányában vannak igénybevételre, csökken a forgórész tömege s az kis rádiusz mentén helyezkedik el /IV. 2; 8/.

A lecsökkentett, tengelyhez közelebb álló forgótömeg nagyobb kerületi sebesség elérését teszi lehetővé, így nagyobb fordulatszámu, de kisebb tömegű hajtómotor alkalmazása válik lehetővé. Ezen körülmény előnyösebb teljesítmény/motorkilogramm hatásfokot jelent, így a készülék olcsóbb, könnyebb.

A kefe elemi szálainak a vége az intenzifikálás nagy sebességgel mozgó elemi helye. Az elemi szál ritkán ér a filmreaktor falához, leginkább nagynyomású "filmpárnáról" van szó, ahol a nyomás azonos a "párnában" és a szálban. A párnára ható feszítőerő, a szál rugalmasságából és centrifugális erejéből következik. Ha a szál valamilyen oknál fogva lerövidülne, akkor a filmpárna és a kefe elemi szálainak vége közé még egy légpárna is közbeiktatódik, mely még mindig jelentős nyomást tud gyakorolni.

A klasszikus filmreaktor esetében a tekercsre emlékeztető törlőlánc által gerjesztett turbulencia tengelye párhuzamos a törlés élével. A kefereaktor esetében az elemi törlőhelyek pontszerűek, erős örvénylésük változó tengelyirányu, emiatt kavitációs jelenségek léphetnek fel. Ezek a reaktor másik fajta intenzifikált aktív helyei.

A forgókefe levegőben, folyadékban diszpergált közegben anyagáramoltatásra is használható. E készüléknél a mennyiségi változások minőségi változásokká alakulnak. A szuperforgássebesség miatt a berendezés ventillátornak, filmreaktornak, gáz és folyadék keverőjének, illetve mozgató berendezésének, továbbá füstöt, ködöt eltávolító oiklonként használható fel. A filmreaktor specifikus intenzifikáltsága és hőátadóképessege annál nagyobb, minél több törlőelem halad időegységenként át egy négyzetcentiméter felületen.

A berendezés alkalmas gyors extrakciók kivitelezésére is, ugyanis két fázist nagy közös felületre tud laboratóriumi és üzemi méretben megnövelni.

Sima, de inkább recés falon a turbulencia és kavitáció a készüléket kolloid malom tulajdonságúvá teszi. A szuperfilmreaktor túszerő törlőemeleteket igényel. Ezt a célt szolgálhatja a kefe elemi szálainak vége, vagy két egymáson relatív nagy sebességkülönbséggel mozgó felület közti filmréteg, amelyben érdes felületek illetve homokszerű szemcsék vannak. "Légkefe" esetében az "elemi szálak"-at nagynyomású 0,1-0,2 mm keresztmetszetű gázkilövő nyílások keltik.

Tangenciális légsugárral a henger belső felében nagy törlősebesség, még a hangsebesség is elérhető.

A film intenzifikálásának iránya egyenesvonalú körmozgás vagy vibrálás lehet. A filmfal anyagának "fűrész" vibrálása anyagmozdulást hozhat létre, mely tervezhető sebességű anyagáramlást biztosíthat. Folyadék/folyadék, folyadék/gáz fázisú reakciók esetében, ha a reakció megköveteli, visszatáplálás hajtható végre. A kefereaktor gázáramoltatása hűti a reakcióelegyet.

Kvaróból készült edényfal alkalmazásával folyadék/gőz, folyadék/gáz kiindulóanyagokkal fotokémiai reakciók vitelezhetők ki /IV. 2; 9./.

Az új forma nagymértékű területi sebességnövekedést tett lehetővé, ezért berendezésünk új tulajdonságokat vett fel, és új készülékbe építve új technológiai folyamatok kivitelezését tette lehetővé.

A kefereaktor levegőben és folyadékban a közeget tengelyében beszívja, tangenciális irányba kidobja, ezért keverésre, azzal

egybekötött anyagtovábbításra, diszpergálásra, illetve ciklonként felhasználható. A törőelemek készülhetnek huzalból, szalagból, fonalból, drótból, láncból.

Porlasztásos szárításnál a forgókefe úgy viselkedik, mint a forgótárcsás porlasztó. A szárítótér falát lyukgatottnak kell kiképezni. A fal és a forgótárcsás porlasztó között függöny /IV. 2. 10./ alkalmazandó részleges bepárlásnál, illetve kémiai reakció megvalósításánál. A forgókefe ventillátor akár 500°C hőmérsékleten is működhet. A porózus filmreaktorok ismertetésénél említettük, hogy a nagysebességű áramlásnál lokális túlmelegedést meg lehet szüntetni.

Gőzfázisú heterogén katalitikus célra oly reaktort készítettünk, ahol a reakciókomponensek 1 intenzitással lépnek be a rendszerbe, s a henger alakú katalizátortérben többszázszor, ezerszer körbejárnak, mintegy visszatáplálódnak, majd távoznak. A hőgradiens így gyakorlatilag nulla, s a fenék elegendő hőcserélő felületet jelent. Ez az új lehetőség új katalizátortér kialakítását teszi lehetővé oxidatív körülmények között több tízliteres katalizátortér esetében is. Célszerű méret, ha a katalizátortér hossza azonos az átmérővel. A forgókefe ugyanis magas hőmérsékleten turboventillátorként működtethető. A forgókefe szerkezeti anyaga üveg, kerámia, saválló acél, és elektromos ellenállásdrótból készült szövet, szalag, zsinor, ezért magas hőmérsékleten is üzemeltethető.

A forgókefe forgótárcsás porlasztóként nagyobb kerületi sebességgel működtethető. Szárítóként és kémiai reaktorként használható fel. Utóbbi esetben a porlasztott reakciókomponensek üvegfüggönyreaktorra kerülnek. Ez a berendezés részleges folyamatos bepárláshoz, tehát folyamatos kristályosításhoz is felhasználható.

Üzemi vákuumbepárlókban a folyadékfelszínhez érő forgókefe ködöt fejleszt a vákuumtérben, így az elpárolgást fokozza. A cél, hogy minél kisebb forgó tömeggel minél nagyobb kerületi sebességet érjünk el. Az általunk szerkesztett forgókefével 2500 m percenkénti kerületi sebességet értünk el, filmreaktorok esetén az ismert törősebesség ötszörösét. Ez az új laboratóriumi, illetve üzemi berendezés folyamatos kémiai technológiák kivitelezésére vált alkalmassá. A kefe elemi szálai nagy sebességgel mozognak a folya-

dékban, ezért várható volt azok kavitációs sérülése. Ez nem következett be, valószínűleg azok hajlékonysága miatt. A nagy kerületi sebesség miatt a forgórész kiegyensúlyozatlanságából várható hiba következménye is elmaradt. Ennek oka az, hogy a kefe "agya" mely a szálakat tartja, közel áll a tengelyhez. A kefe távol álló elemi száalai pedig mozgékonyak és így a tengely excentrikus terheléséhez nem járulnak hozzá.

Berendezésünk több megjelenési formában különböző speciális feladatok elvégzésére tervezhető. Alkalmas gyorsbepárlásra, folyamatos kristályosításra, kémiai műveletek sorbakapcsolására, a kémiai reakciók automatizált körülmények között történő folyamatos kivitelezésére, folyadék/folyadék és folyadék/gáz-fázisu kémiai reakciók kivitelezésére, folyamatos észterkészítésre, szulfonálására, mosóporok előállítására, nitrálásra, illatanyagok, ipari robbanóanyagok, növényvédőszeres és szappanok, homodiszperz pigmentek, emulziók előállítására, egymásban rosszul oldódó anyagok oldására. Utóbbira példa a piroszénsav-dietilészter vízbe történő oldatbavitele. A folyamatos művelet során a reakciót definiáló összes paraméter egyenletesen hat. A berendezéssel kolloidok, habok, emulziók, szuszpenziók készíthetők, ezért a készülék az élelmiszeriparban is sokoldalúan felhasználható.

IV. 3. Elektromágneses anyagmozgatás alkalmazása kémiai reakciókban és berendezésekben /IV.3. 1-21/

Folyékony állapotban lévő elektromos vezetőn egyenáramot átvezetve elektromágneses térben anyagelmozdulás következik be a Biot-Savart és a Lorenz törvények szerint. Így az elektrolitok, fémömlédek, ivfény anyaga, fémreszelék, félvezetők mozgásba vihetők. Egy mm^2 körüli keresztmetszeten 10 amper áramot átvezetve már 1000 Gauss térintenzitás esetén fémporlasztás következik be. Ivfény előállításával, a magasabb hőmérséklet és a nagyobb áramsűrűség miatt előnyösebben lehet porlasztani.

Fémömlédek kb. 1 mm uthosszon vékony sugárban elektródra osurgatunk, közben egyenáramot vezetünk a szabadon lévő fémömlékszakaszon keresztül. Amennyiben a műveletet elektromágneses térben végezzük, fémporlasztás következik be. A fémrészek az elektromos áramátjárta szabad részen nagy erővel, nagy kezdősebes-

ségű mikrohajítással kiszakadnak a fémsugárból vékony szálban, melyből a felületi feszültség homodiszperz cseppeket fejleszt ki. Miután az anyag kijut a fémsugárból, a Lorenz erő már nem hat rá és ballisztikusan folytatja pályáját. Két méteres úthosszon a fémköd fémfüstté hül le. Amennyiben akadályt teszünk teljes lehülés előtt a száguldó fémköd útjába, fémszintert kapunk, mely katalizátorként, katalizátorhordozóként használható fel. A porlasztandó ömledék és a gázközeg hőmérsékletének emelésével az ömledék viszkozitása és a keletkezett fémszemcsék mérete azonos elektromos és mágneses körülmények között csökken. A mágneses erővonalakat koncentrálna inert gázban vagy vákuumban anyagában és felületén tiszta, a kiinduló anyagnál nem szennyezettebb aktív fémport nyerhető. Fémömledék felülethez vékony dróttal érve, egyenáram alkalmazása esetén nagy áramsűrűség keletkezik s mágneses térben szintén fémporlasztást érünk el.

Amennyiben ivfénny előállításánál kétféle fém elektródot használunk, ötvözetport nyerünk. Így tudunk folyamatosan előállítani pl. Raney ötvözetport, mely lugban Raney-nikkel katalizátorrá alakul. A porlasztóteret fémlемеzzel kell burkolni, hogy inert védőgázt alkalmazhassunk. Az elektromágneses tér miatt természetesen csupán nem ferromágneses szerkezeti anyag alkalmazható, célszerűen vöröszrezet vagy alumíniumot kell felhasználni. Ivfénny alkalmazása esetén természetesen magas hőmérsékletet tűrő anyagok használatára kényszerülünk, elektromos szigetelőként az alumíniumoxid, áramvezető segédanyagnak az ivfényszén alkalmas. A kémiai kísérleteket laboratóriumi méretekben ivfénny alkalmazásával célszerű kezdeni. Nagyobb méretekben azonban ömledékporlasztás a gazdaságos.

Méretnagyítás érdekében minden készüléket optimalizálni kell. A készülékek növelése csak bizonyos határig célszerű, utána a méretnagyítást párhuzamosan alkalmazható porlasztókkal tanácsos elérni. A művelet automatikus körülmények mellett homodiszperz port ad. A mágneses térerő koncentrálna szintén a hatékonyságot növeli. Tulmértétezett mágneszt célszerű alkalmazni, hogy hosszú időn keresztül tudjon üzemelni melegedés nélkül. Az áramerősség növelésének a szerkezeti anyagok olvadáspontja szab határt.

Amennyiben U-alaku higanymanométeren egyenáramot vezetünk át, elektromágneses térben az előbb ismerttetett okok miatt nyomáskülönbség lép fel. Konstans áramerősséget alkalmazva azonos készüléknél az elektromágneses térerősség hitelesítés után empirikusan mérhető. Ilyen berendezés automatikusan működő készülék detektorrá képezhető ki. Ez a "mágneses manométer" - amennyiben nagyobb értékű paramétereket használunk - mágneses fémömlékszivattyúnak képezhető ki, mely felhasználható fémömladék szállítására, keverésére. Az ömlékszivattyú fémporlasztásra, fémadagolásra, vagy fémnátriummal cirkuláltatott hőmérséklet-szabályozó rendszer kialakítására alkalmas.

Elektromágneses térben a fémömléken keresztül egyenáramot vezetve a felület a Lorenz törvény szerint behorpad, illetve ki-domborodik az elektromos áram iránytól, illetve a mágneses pólus-elhelyezések kölcsönhatásától függően. A jelenség által kialakított térgörbét a fém lehűlése után tanulmányozhatjuk.

A fémport inert gázban kell előállítani, oxigéntől és víztől abszolútított iners apoláros folyadék alatt, például benzinnel veszélytelenül tárolható. Üvegosőbe történő leforrasztás után a fémport bármikor kémiai reakcióba vihető. A magas olvadáspontú fémekből keletkező por nagyobb szennyezési veszélynek van kitéve, mert az oxidáció sebessége az előállítás magas hőmérsékleten nő. Előny, hogy az elektromágneses erő közvetlen a fémporlasztás érdekében hat, átalakítás nélkül porlaszt, ezért gazdaságosnak tekinthető. A mágnezt és a műveleti teret hűteni kell. A fémömladék a kiömlő keresztmetszet állandósításával, a fémdrót pedig óraszerkezettel ellátott továbbítóval adagolható. A porlasztás helyén az áramsűrűség és a mágneses térerő növelése fokozza a diszperáló hatást.

Kísérleteink során kb. 10.000 A/cm^2 áramsűrűséget is alkalmaztunk. Az ivfőny kivételével, előbbieken említett fémporlasztási eljárások mindegyike alkalmas folyadék, pl. toluol vagy para-fin alatt higany vagy nátrium porlasztására.

A fém új kiszerelési formáját az új kémiai ágens jellege adja meg. Aktiv fémporokat eddig is állítottak elő gazdaságosan, de csak akkor, amikor azok drága áruk nyersanyagai voltak, például akkor, ha elektronikus alkatrészecskék kiindulóanyagául szolgáltak. Módszerünkkel nagy fémpermennyiség készíthető olcsóbban, ezért folyamatos ké-

miai reakciók, tüzelőanyagcella számára alkalmas fémporok és katalizátorok előállítását teszi lehetővé.

Fémporokat nyomással és elektromos ellenállásos melegítéssel formába zsugorítottunk, melyeket elektrokémiai kísérleteinkben elektródként felhasználtunk. Porlasztó elé akadályt téve szinterfém lemez keletkezik, mely fémből készült katalizátor hordozónak olcsó előállítási módja. Az így készült szinterfém olcsóbb mint a nehézkesen készíthető "fémgriiz". Ötvözetből, illetve mágneses porlasztóval készült két fémkomponensű porokból álló szintereknek is érdekes fémkatalizátor hordozós illetve önhordozós tulajdonsága várható, így ugyanis porózus Raney-nikkel formatartó-lemez készülhet. A lyukgatott pogácsaszinterek, a katalizissal foglalkozó kutatóintézetek és üzemek értékes kísérleti anyagai lehetnek /VI.3./. A módszer fémbevonatok előállítására is alkalmas elektromos és elektrónikus célokra. A kifejlesztést a cél és az alkalmazott anyagok tulajdonsága szabja meg. Fémfelületre, egy vagy többfajta fém több rétegben szórható fel. Szivacsos fémek vagy félvezető kerámiák fémmel történő beszórása, megbízható elektromos vezetést biztosít. Szilárd parafinba zárványozott fémpor új kiszerelési formát biztosít.

Számításaink szerint a fémpor hangsebességgel történő indítási sebessége, "mikrohajtása" is elérhető. Nátriumemulziók és fémszuszpenziók toluol alatt állíthatók elő.

A fémporok felhasználási lehetősége széles. Előállíthatók egy és több komponensű katalizátorok, fémkemikáliák, porkohászati alapanyagok, akkumulátor készítéséhez szükséges alapanyagok, fémoxidok, fémporok, ötvözetporok és ezek keverékei, a fémporok szerves és szervetlen reakciótermékei.

E téma legérdekesebb felhasználási területe szerves fémvegyületek folyamatos előállítása. Példaként említjük, hogy folyamatosan alumíniumalkileket állítottunk elő /IV. 3; 2.5.11/.

IV.4. Fémek porlasztása elektromos erózióval /IV. 4; 1-14/

Az utóbbi évtizedben elterjedt szikraforgácsolás célja a fémek megmunkálása. Mi a folyamatban eddig hulladékként kezelt fémporok előállítását tekintettük fő célunknak és kidolgoztuk azok felhasználását.

Az eróziós fémporlasztásnál a fémelektrodok olvasztásakor és porlasztásakor nem érintkeznek idegen anyaggal. Így inert gázok vagy vákuum alkalmazásakor, a por anyagának és felületének tisztasága nem csökken. A por a munkafolyadék cirkuláltatása közben nyerhető ki szűréssel, szedimentálással.

Elektromos áramforrás között a forgácsolandó elektrodokkal elektromos kontaktust állítunk elő vibrátoros "érintgetéssel". Az áramkörbe ohmikus, kapacitativ, induktív ellenállásokat kapcsolunk tisztán vagy vegyesen. Minden érintkezésnél szikra keletkezik, melynek hőmérséklete az irodalom szerint $5.000-15.000^{\circ}\text{C}$. Ilyenkor az elektrodokból kiolvadt részecske túlhevített fémgőzzé alakul, mely néhány mikroszekundum alatt lehűlve, $5-10\text{ }\mu\text{m}$ nagyságú fémforgácsra esik szét. Négy, nyolc mikrofarados előtétellenállás, 220 V feszültség és 50 periódus esetén kb. 10^9 fémforgácsszemcse keletkezik egy összeérintéskor. Ezt az értéket a következő ismert, illetve mérhető adatokból lehet kiszámítani. Az 50 periódussal működő vibrátor másodpercenként ötven szikrát állít elő. Mérjük az elektrodok óránkénti fogyását. Ismerve a fém fajsúlyát, elektronmikroszkóppal mérve a fém-szemcsék közepes átmérőjét, kiszámítható egy szemcse súlya. Az időegységenkénti súlyosökkenést az előbbivel elosztva egy nagyságrend pontossággal megkapjuk a keletkezett szikrák számát.

Kétféle fém érintgetéséből ötvözetpor keletkezik. Vibrátor felhasználása esetén egy szikrahely 4 mF kapacitású előtétellenállás és 50 periódusu 220 V feszültségű váltóáram esetén $1-2\text{ g}$ fémforgácsot termel. Méretnagyítás érdekében készített tizáramkörrel ellátott tizszikrahelyes készülékünk tizszeres teljesítményű volt.

További méretnagyítás érdekében elektromos eróziós malmot készítettünk, mely a golyósmalomra emlékeztet, a mechanikai koptatás helyébe azonban elektromos erózió lép. A fémgranulátumon keresztül haladó elektromos áram szikrahelyei változnak, melyek a forgácstermelés elemi helyei. A szikrahelyeken a fémpor az apoláros folyadékban koromszemcsékkel együtt keletkezik. Az "eróziós malomban" az elektrodkorongok és granulátumok közt egyszerre sok helyen megszakadó áram sok szikrát eredményez. A párhuzamos és

sorbakapcsolt ellenálláshelyek állandóan változnak. A munkafolyadékból szakaszosan vagy folyamatosan szedimentálva és szűrőn keresztül cirkuláltatva nyerjük ki a fémport. A kísérések, tehát a termékek is jól reprodukálhatók, mert a por keletkezésének körülményei az elektromos paraméterekkel pontosan beállíthatók. Az áramsűrűség 120.000 A/cm^2 .

Oxidmentes fémport inert folyadék gőzében lehet legelőnyösebben előállítani. A reakciópartner gőzében, inert gázban, vagy hidrogéngázban, a legelőnyösebb a fémpor kémiai reakcióbavitele. Katalizátor és ötvözetporok előállítása érdekében az alábbiakat érdemes tudnunk: egyenáram alkalmazása esetén az anód jobban fogy, váltóáram felhasználásával pedig egyforma a fogyás. Kétféle fémelektrodok felhasználása esetén, váltóáram alkalmazásánál az alacsonyabb olvadáspontú fém, illetve a kisebb fajhőjű fém fogy gyorsabban. Ezen ismeretek felhasználásával, illetve a fémporok utólagos keverésével szabályozni tudjuk a fémkomponensek arányát, mely elektrokémiai feladatoknál, katalizátorporoknál sokszor feladatként jelentkezhet.

Szakra közben keletkező elektromos, elektromágneses, acro- és hidrodinamikusan jelenségeken kívül a kémiai hatás, elsősorban a munkafolyadék bomlása a legérdekesebb számunkra.

Vákuum esetén a keletkezett por eltávolítására mágneses teret használtunk. Az új szikrának a korábban keletkezett port ugyanis nem szabad megolvasztania. Sokezer szikrahelyes berendezést szerkesztettünk, mely "nagy laborméretű" készülékre méret-nagyítható. A hengerben lévő granulátumméret megtartásakor a keresztmetszettel arányosan az áramerősséget, a hosszal arányosan pedig a feszültséget kell növelni.

A méretnövelés és a hatásfok maximum görbe szerint változik. Több optimalizált berendezés párhuzamos beállításával üzemi termelés érhető el. Szerves oldószerben forgácsolva krakkolás miatt korom keletkezik, mely a legtöbb kémiai reakciót ugyan közvetlenül nem zavarja, az adszorpció azonban növeli az anyagvesztiséget. A krakkolódás kiküszöbölése azon fémeknél könnyű, melyek vízben forgácsolva nem bontják a vizet, ezért nem oxidálódnak. Ferromágneses és nagy fajsúlyú anyagok a koromtól jól elválasztathatók. Oldószeres higitással csökken a kiinduló vegyület bomlása, a korom mennyisége azonban nem változik. Gőzállapotban kb. ezred

mennyiségű korom keletkezik, mint szerves oldószer alatt. Inert gázban és vákuumban pedig korom nem keletkezik.

A por szemcsés mérete nem lineáris függvénye az elektromos adatoknak. Bizonyos alsó határ elérése után a porméret állandó marad. A fémpor mérgezésveszélye a parányi méret miatt nő.

Kémiai uton furfuollal történő redukcióval 300°C -on pirofóros ólmot és pirofóros bizmutot állítottunk elő, melyeket alacsony hőmérsékleten kiméletes körülmények között Wurtz jellegű szintézisekre tudunk felhasználni. Az elektromágneses porlasztással mikron, jelen elektromos eróziós eljárással millimikron nagyságrendű fémporok készíthetők.

A nagy tisztaságú kis szemcseméretű fémporok pillanatszerűen lépnek kémiai reakcióba, ezért alkalmas a fémprelőállító módszerünk olyan szerves vagy szervetlen kémiai reakciók folyamatos vagy szakaszos kivitelezésére, melyeknél az egyik kémiai reakciókomponens fém. A kis szemcseméretű aktív fémporaink vizbontási sebességéből kívántunk következtetni kémiai tulajdonságaikra és a Wurtz-jellegű szintézisben várható szerepükre.

Szerves kémiai alkalmazások

Az 5-10 μm méretű aktív ólom, bizmut, kadmium, cink, ón és vaspor Wurtz-jellegű szintézis kivitelezésére szobahőmérséklet és az oldószer forrtpontja között felhasználható. A klasszikus Wurtz szintézis darabos nátriumot alkalmaz, ezért nagy koncentrációt és hőgradienst, erős lughatást, drasztikus kémiai behatást jelent. Módszerünkkel előállított kis szemcseméretű nátriumpor a klasszikus Wurtz szintézis kivitelezésére is alkalmasabb. A fent említett fémek a lugos hatást is kiküszöbölik.

Az organometall vegyületek folyamatos előállításának feltetele a szemcsék felületi oxidmentessége, a pillanatszerű kémiai oldóképesség, ami a millimikron nagyságrendű méret következtében biztosítva van. A módszerünk jellemzői: a komponensek folyamatosan készíthetők, egyenletesen adagolhatók, az elektromos paraméterek automatizálással biztosíthatók. Az át nem alakult reakciótermékek folyamatosan desztillálással visszatáplálhatók. A készülékünk

segítségével a poláros anyagokat és az oxigént a kémiai reakciótól ki lehetett zárni. A műveletet ugyanis egy lombik visszafolyós hűtőterében végeztük el. A végtermék folyamatosan kémiai reakcióba felhasználható, vagy légmentesen csomagolható. A fémpor és a szerves komponens szabályozható adagolása.

Mindezekre készülékeket állítottunk elő. A szerves halogén-származékok gőzében kiváltott fémerózió organometall vegyületek optimális körülmények között folyamatos előállítását, Wurtz-jellegű szintézisek és más, fémport folyamatosan felhasználó kémiai reakciók kivitelezését tette lehetővé.

Katalizátorok előállítása

Előnyös, új katalitikus hatás mutatkozik fémötvözetek, váz- és fémkatalizátorok esetében, ha a fentebb részletezett úton állítjuk elő a katalizátort. A porlasztással előállítható ultratiszta 5-10 μ -os szemcseméret folyamatos katalizátor előállításánál betartható. Kétféle fém-elektrodból katalitikus hatású ötvözetporok készíthetők inert gázban. Így állítottunk elő Raney-nikkelt és Raney-rezet. Ugyanezt vízben készítve, vagy apoláros munkafolyadékban történő előállítás után vízbe átmosva lugmentes fém_1 , fém_2 , $\text{fém}_2/\text{OH}/n$ -t kapunk, mely hidrogénfejlődés közben fém_1 , $\text{fém}_2/\text{OH}/n$ vegyületté alakul. Az így kapott fémpor hidrogénező katalizátor hatást mutat és lugmentes Raney-nikkel porkatalizátornak tekinthető, mert nátriumhidroxid szennyezést még nyomokban sem tartalmaz. Természetesen ez a por utólag még luggal is kezelhető.

Számos általánosan közismert vázkatalizátort készítettünk el, sőt azok körét kiterjesztettük Ni/Na, Ni/Ca stb. esetére is. Az előállítás során tulhevített fémgőz a 5-15.000°C hőmérsékletű ivfényben spektroszkópiai mérések alapján néhány milliomod másodperc alatt szobahőmérsékletre hűl le, elsősorban hősugárzás révén. Ilyen körülmények között olyan fémek esetében, ahol ez a gyors lehűlés új fémkristályszerkezetet eredményez, új katalitikus hatás várható, melynek előállítása kizárólag ehhez az eljáráshoz van kötve. A hirtelen lehűlés tehát a nagy specifikus felület egyidejű keletkezésével új előnyös katalitikus hatás kialakulásához vezethet.

Tiszta fémporokat és vázkatalizátoroknak megfelelő két kom-

ponensű fémporokat és porkeverékeket állítottunk elő petroleum-
ba, majd ezeket vízben átmostuk. Más kísérleteknél ezeket köz-
vetlenül vízben állítottuk elő.

Új katalizátorhatást jelent, ha az előbbi kísérlet termé-
kéhez nátriumhidroxid oldatot adunk, s így oldjuk ki az inert
fémeket. Egy adott fémpár esetén tehát többfajta fémszerkezet ki-
alakítására van lehetőség, pl. Raney-nikkel fémek előállításá-
ra. Ezek mindegyike új katalitikus hatást ígér. Bizonyos ötvöze-
tek, vagy fémporkeverékek csak ezen eljárással állíthatók elő,
gondoljunk pl. a Cu/Na fémpárra. Ezeket a katalizátorokat hordozó-
ra is rávihetjük. Az Al, Pb, Zn, Sn, Bi, Cd fémpor 5-10 mm mé-
rethben a vizet bontva hidroxiddá alakul. Ugyanez következik be,
ha a Ni, Cu, Co ötvözeteket elektromos erőzúval vízben állítjuk
elő. Ez tehát a mi vázkatalizátoraink készítésének alapja.

Sok katalizátort készítettünk el s ezek egy részének katali-
tikus hatását is megvizsgáltuk /IV. 4.1./.

Néhány fém, pl. Al, Mg, Zn, Pb, Cd, Bi, stb. desztillált
vízben keletkezett forgácsa néhány óra, néhány nap alatt hid-
rogénfejlődés közben fémhidroxiddá alakul. A fémhidroxidok izzi-
tasakor, oxidkatalizátorokat kapunk. Fémoxidkatalizátorok levegőn,
oxigénben dúsított levegőben vagy oxigénben szikraforgácsolva
keletkeznek. A vázkatalizátoroknál az inert fémeknek nevezett
kioldandó fémek a céltól függően önálló katalizátorként is fel-
használhatók, példa erre a nátrium és a cinkpor. Sok szikrahelyes
készüléken nitrogént, vagy nemes gázokat áramoltatva, melyek
mindig tartalmaznak oxigénszennyezést, a keletkező fémpor fémoxi-
dok formájában az inert gáz oxigénszennyezését megszünteti. Így
készíthetünk analitikai tisztaságú inertgázt. A tisztító berende-
zés a kemencés megoldással szemben már a bekapcsolás pillanatá-
ban hőtehetetlenség nélkül hat.

Abszolút oldószerek előállítására is felhasználható a reak-
ció. Organometall vegyületek előállításánál kiindulhatunk vízzel
telített folyadékfázisu halogénszármazékokból is. A fémpor ugyan-
is először hidroxiddá alakulva abszolútizálja a reakciópartnert,
s csak azután alakul ki az organometall kötés.

Az elektromágneses fémporlasztónál szóltunk a fémpor felhasználhatóságáról. Az elektromos erózióval azonban kilenc nagyságrenddel kisebb sulyu fémpor előállítása vált lehetővé, ezért az előnyök fokozottabban jelentkeznek. A kisebb szemcseméretű fémpor, vagy annak oxidjai, finomabb repedést tölt be, ha korróziógátló kencét készítünk belőle. Használata esetén a nagy felület miatt az akkumulátorok és tüzelőanyagcellák kapacitása is előnyösen megváltozik. A magnetofonszalag mágneses szemcséi a kisebb átmérő miatt nagyobb "feloldóképességgel" rendelkeznek, ezért vékonyabb szalag, esetleg magnetofon-fonal előállítása válhat lehetővé. Amennyiben a fémporokat ferritben, elektronikus alkatrészekben, vagy porkohászati alapanyagként használjuk, a hatásfok ugrásszerűen megváltozik, várhatóan előnyösen ott, ahol e célra eddig reszeléket, nagyobb szemcseátmérőjű port használnak.

Biztató kísérleteket végeztünk alkoholátok, így alumínium-izobutilát folyamatos előállítására. Az elektronmikroszkóp képe nagy diszperzitásról vallanak. Koagulátumok elektronmikroszkóp felvételén szilüetek porokra emlékeztetnek, nem összeheggedt fémekről van tehát szó. A szemcsék közé diffúzió révén gőz, folyadék juthat, tehát az aktív felület nem romlik lényegesen.

Az így előállított magnéziumpor különösen homodiszperz, mert a koagulálást megakadályozza az előállításkor keletkezett elektrosztatikus töltés. Egy és több szikrahelyes készülék esetén organometall vegyületek folyamatos előállításánál a szerves és inertkomponens gőzében forgácsoltunk. Utóbbi esetben ki vagyunk téve annak, hogy a keletkezett fémpor felhasználást előtt ismét beolvad. Megakadályozására mágneses teret alkalmazva a keletkezett fémpor távozásának irányát szabályozhatjuk.

A folyadék alatt előállított fémpor szűrőn keresztül kinyerhető. A fém szuszpenzió technológiailag homogénnek tekinthető, ezért optimális koncentrációgradienssel vihető reakcióba. A melléktermékek képződése így minimális.

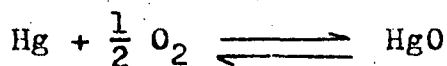
A kémiai technológia széles területén indokolt az elektromos erózió felhasználása.

V. Higanygőzágyas reaktor alkalmazása katalitikus folyamatokban

Higanygőzágyas reaktor működését az teszi lehetővé, hogy levegő hatására 300°C körüli hőmérsékleten a higany oxidálódik és a keletkezett HgO szerves anyag számára oxigén átadására képes. Ennek az elvnek felhasználásával a furfurolt furánná tudtuk alakítani.

A reaktor alján higanyt forralunk, a rendszerhez visszafolyós hűtőt csatlakoztatunk. A furfurolt levegővel keverve a higanyfelszínre engedjük, így eljárástechnikailag új reaktort kaptunk. Az előbb ismertetett Pb/Pb²⁺ redox rendszerhez hasonlóan a Hg/Hg²⁺ redox rendszer a katalizátor.

A Hg/Hg²⁺ redox rendszer általános érvénnyel használható katalitikus oxidációs folyamatok kivitelezésére. Az eljárás mintegy átmenetet képez a homogén és heterogén katalízis között. Az oxigénátvitel a



egyensúlyon keresztül valósul meg.

A fémoxidok képződési szabad entalpiáinak összehasonlításaiból kitűnik, hogy a higany bizonyos kémiai sajátosságai-ban a nemesfémekhez hasonlítható. Az oxigénátadó képességet 300-350°C között használtuk fel. Segítségével megfelelő körülmények között az alifás oldalláncot tartalmazó aromás szénhidrogének: toluol, xilol, számos alkohol így a furfuril-alkohol, benzil-alkohol, metil- és etilalkohol és számos más anyag is reakcióba vihető. Felhasználhatósága általánosnak látszik.

Az ömledékágyas reaktor használatának analógiájára, ha a reaktor aljára levegőt, majd közép magasságban furfurolt vezetünk be, katalízis helyett gőzfázisú kémiai ágens szerepről beszélhetünk. A levegő és furfurol folyamatos adagolásával és a higany visszafolyás sebességének változtatásával, tehát a higanygőz áramlási sebességével, a kontakt időt és a hőelvezetés fokát be tudjuk állítani. Az eljárással furfurolból furánt tudunk előállítani.

Megvalósítottuk a higanygőzágyas reaktor lineáris nagyítását anélkül, hogy a reaktorban a reakció specifikus körülményei lényegesen megváltoztak volna. A furfurol furánná alakítása ugyanis 300-szoros méretnagyítás esetén közelíthetően azonos termelést eredményezett. A termelés csekélymértvű javulását a vas szerkezeti anyag kis méret esetén jobban érvényesülő káros falhatásának tulajdonítottuk.

VI. Néhány exoterm katalitikus folyamat reaktorainak vizsgálata

1. Koaxiális elektrokémiai elektródák planparallel méretnagyítása

N.Clauson-Kaas a 2,5-dimetoxi-3,4-dihidro-furán elektrolites alkoxilezéssel történő előállítását koaxiális platina- és nikkel elektróddal végezte laboratóriumi méreteken. Mi a kísérletet a méretnagyítás érdekében úgy ismételtük meg, hogy az elektródokat magasságuk és távolságuk megtartása mellett planparallelre nyújtottuk és a platina anód másik oldalára is nikkel elektródot helyeztünk. A szerves reakció áramsűrűségét kétszeresére emeltük. E módszerrel a platina mindkét oldalán kétszeres áramsűrűséggel dolgozhatunk, ami a platina négyszeres kihasználását tette lehetővé. A szerves kémiai termelési adatok bizonyították, hogy az áramlási és hűlési viszonyok előnyösen változtak, s így a "planparallelizálás" egy dimenzió irányában, gyakorlatilag bármely méretben növelhető. További munkánkhoz ez az eredmény szolgált alapul.

2. Parallelfalu, korong- és sokszögletű, alacsony hasáb-reaktorok

A kémiai technológia léptékhatás törvénye kimondja, hogy a méret növelésével bizonyos határon túl olyan fizikai és kémiai paraméterek hatása érvényesül, amelyek korábban elhanyagolhatók voltak. A téma, bonyolultsága miatt csak egyszerűsítések után válik vizsgálhatóvá. A méretnövelés fontosságát gazdasági szempontok indokolják /VI. 1-10/. A méretnöveléssel Magyarországon többek között Korach Mór, Benedek Pál, László Antal és munkatársaik foglalkoznak.

A méretnagyítás problémáját két lépésben tanulmányoztuk. Először egy dimenzió, egy második munkasorozatban pedig két dimenzió irányában végeztünk elméleti megfontolásokat és kísérleteket /V. 6, 7, 8/.

Exoterm katalitikus reakció méretnagyításánál az egyik legnehezebb feladat a reaktorok belsejében fellépő hőmérséklet-gradiens szűk határok között tartása. Gondolatkísérletben azonos hosszúságu, specifikusan azonosan terhelt, de különböző 1, 10, 20, 30, 100 mm átmérőjű reaktorokban vizsgáltuk a hőmérsékleti viszonyokat. A reaktorokat temperált fürdőbe helyeztük. Minél nagyobb a reaktor átmérője, annál nagyobb a temperált fal és a reaktor tengelyében uralkodó hőmérsékletkülönbség. Ideális pl. az 1 mm átmérőjű reaktor, mert ennél exoterm reakció esetén is kicsi a tengelymenti túlmelegedés a falhőmérséklethez képest. Egy 100 mm-es átmérőjű reaktor töltése ideálisan oldható meg, a helyi túlmelegedés azonban exoterm reakciók esetén az anyag elégséshöz, endoterm reakciónál a reakció leállításához vezet. Az oxidációs reaktoroknál a 20-30 mm-es átmérő az optimális méret. A helyes reaktorméretet és keresztmetszetprofilt jól és gyorsan lehet változtatni a gyűrűalakú négyzet vagy háromszög keresztmetszetű, általunk kidolgozott elemekkel, a "reaktor belsőtér-építő-szekrény" segítségével /VI. 3./. A módszerrel gyorsan alakíthatók ki a legkülönbözőbb belső profilvariációk. A tengelymenti hőmérsékletgradiens a nyújtott termoelemmel /V.5./ regisztrálható.

Méretnagyításra eddig többnyire csőnyalábot alkalmaztak. Új reaktorformákkal kísérletezve jutottunk el a planparallel és korongreaktorhoz, ahol a méretnagyítás után is azonos marad a specifikus hőátadás és a termelési kapacitás. A reaktorfal hőcserélő felületegységére eső katalizátortérfogat a méretnövelés során nem változott meg.

Az optimális reaktorméret - egy reakció során alkalmazott hengeres reaktorformánál - legyen l magasság és r sugár. A térfogat és felület aránya:

$$C = \frac{V}{F} = \frac{r^2 \pi l}{2r \pi l} = \frac{r}{2}$$

Amennyiben r a planparallel reaktor vastagsága, 2 cm^2 felülethez tartozó térfogat $r \text{ cm}^3$.

Az egységnyi felületre eső katalizátortérfogat $r/2$ összefüggés nem változik, ha a reaktor szélessége minden határon túl nő. A rendszer specifikusan és aerodinamikailag is közelítőleg azonos értékű marad.

További méretnagyítást érhetünk el, ha a planparallel reaktorokat egymással párhuzamosan hőfürdőbe helyezzük. E módszer indirekt eszközökkel, két dimenzió irányában történő készülék nagytítás.

A planparallel reaktor tehát szélességében korlátlanul nagyítható. Tapasztalataink szerint - a /3/ képlet által definiált reakciót modellül használva - a csőreaktor csak úgy, mint a planparallel reaktor, ha magassága kb. 100 cm, az alsó negyedben helyi túlmelegedést szenved, s bizonyos határon túl terhelve már 5-10 perc után a reaktorban az anyag jelentős hányada elég és a katalizátor hőkoztta inaktivált állapotba kerül.

A planparallel reaktorból sokszög és kör alakú korongreaktort fejlesztettünk ki. A reaktor átmérője l , vastagsága r volt, melyek azonosak az előző hasonló értékekkel. A hőátadási viszonyok az előbbi reaktorokéval megegyeztek.

A korongreaktorok áramlási viszonyainak tanulmányozására 80 cm átmérőjű körbe írható, hatszög keresztmetszetű és 4 cm vastagságú aerodinamikai korongreaktormodellt fejlesztettünk ki, melynek egyik oldalát üvegből, másikat fából készítettük. Az üveghez nedves, fenoltaleinnel átitatott szűrőpapírt tapasztottunk és 3 mm nagyságú porcellángyűrűkkel töltöttük ki a teret, a katalizátorszemcsék aerodinamikai célú modellezése érdekében. A oszcsokon üvegosapokat helyeztünk el. Különböző csucson ammóniát tartalmazó levegőt vezettünk be, majd távozni engedték. Minden variációnál percenként fényképeztük a keletkező piros-fehér ábrákat, majd ezeket összefényképezve, áramlási gradienseket kaptunk.

A reaktorokat porcellángyűrűvel megtöltve, illetve anélkül végezve a kísérleteket, a heterogén és homogén fázisu reaktorok áramlási frontjaira kaptunk adatokat. A nyert adatok alapján megszerkesztettük a 3-400°C hőmérsékleten működő korongreaktorunkat. A reaktor kerületén öt lyukgatott csövön keresztül érkezik és távozik a reakciógáz. Korong alakú berendezésünknel a gőzök 1, 2 és 3 köríven érkezhettek, illetve 3, 2, 1. köríven távozhattak.

A magas hőmérsékleten működő reaktor automatája folyamatosan más-más variációkra kapcsol s így erősebben terhelhetjük a katalizátort, mert a rövid idő alatt túlhevülésre nincs lehetőség /VI. 7, 8/.

Nyújtott termoelemmel történő hőmérsékletméréssel /VI.6./ igazolni tudtuk, hogy aerodinamikai modellünk rajzolatai jól érzékeltették a gőzfázisu heterogén katalitikus korongalaku reaktorok hőgradiens viszonyait. Katalizátorunk jobban volt terhelhető, mint azonos méretű planparallel reaktor.

A helyi túlmelegedés további csökkenését eredményezi ha változtatható periódusu vezérművel optimális ütemet kikeresve cseréljük a ki- és bevezetés helyét. A vezérmű forgása közben azt a munkaperiódust nevezhetünk optimálisnak, amelyekhez tartozó hőgradiensek minimálisak, a specifikus termelési értékek pedig előnyösebbek a "planparallel" reaktor adatainál, melynek a korongreaktor a továbbfejlesztett változata. A korongreaktorban tehát megnőhet a specifikus betáplálási sebesség. Ezt a nagy hőkiegyenlítődést eddig csak a fluidágyas reaktorokban lehetett elérni, ahol viszont nagy a katalizátorok kopási vesztesége.

A korong- és fluidágyas reaktorok között genetikai összefüggés van. Fluidágyas reaktorban a gázáram iránya konstans, az anyag keveredve áramlik. A korongreaktorban a gázáram iránya állandóan változik, a katalizátor pedig áll. A szilárd és gázhalmazállapotú anyagok fázishatárán nagy a sebességkülönbség mindkét módszernél.

A két dimenziósra tekinthető, általunk készített korongreaktor módosításával jutunk el gondolat kísérletekkel a háromdimenziós gömb- és kocka alakú reaktorhoz, melynek programvezérlése azonos a korongreaktoréval /VI. 7./. A gömbreaktor 6 db belül lyukgatott gömb-rétegfaltból, adagoló-elszívó lyukrendszer-magában hordozó felületegységből áll, ahol beadagolják a reakciógázokat, illetve eltávolítják a véggázokat. A kockaalaku reaktornál duplafalu lyukgatott négyzetek a működési elemek.

Mindkét reaktortípus azonos célu 6-6 felület elemből áll. A gömbreaktor nyomásállóbb rendszer, a kockaalaku reaktorok viszonylag könnyen elkészíthetők. Utóbbi előnye az anyag-áramvonalak

párhuzamossága, a gradiensek síkszerűsége, a tér hőforrás-sűrűségének nagyfokú egyenletessége a tér minden pontján.

3. Laboratóriumi készülékek méretnagyítása "planparallelesítéssel"

A planparallelesítés elvén általánosíthatónak véljük a méretnagyítást, laboratóriumi készülékek lineáris számításal történő üzemtervezésénél is. Kivitelezhetőnek véljük, hogy pl. Grignard-vegyület elkészítésére szolgáló laboratóriumi visszafolyós rendszert úgy nagyítunk, hogy annak keresztmetszetét felezve planparallel formában hozzuk, amikor is azonos reakcióelegyre azonos belsőtér illetve hűtőfelület jut. Ez esetben a lombikot vályu, a golyóshűtőt hullámosan kiképezett két, egymással párhuzamos fémlemez helyettesítené. A nagyított berendezések specifikus értékmutatói így nem változnak lényegesen. Ezúton gyorsan üzemeltetendő folyamatot várhatóan minimális számú kísérlettel méretnagyíthatunk.

Pneumatikus porlasztással folyamatos kémiai reakciókat és szárítási folyamatokat dolgoztunk ki laboratóriumi léptékben /IV 1; 1-11/. Készítettünk résporlasztókat, melyek réstávolsága fele volt az üvegporlasztók csucsméretének. Így három nagyságrenddel növeltük meg a túszelep-szerű porlasztó teljesítményét. A résporlasztó körrés alakban állítható formában, két és három komponens beadagolására készült el planparallelesítéssel.

Fonalkomplexorunkból planparallelesítéssel készítettünk szalag- és függönyreaktort /VI 2; 1, 2, 5, 6, 11, 12/.

Ezzel a folyamattal ellentétes irányú tevékenységünk is e tárgykörbe tartozik, amikor a papírkromatográfia, vékonyrétegkromatográfia illetve oszlopkromatográfia területén fonalkromatográfot fejlesztettünk ki egy és két dimenzióval csökkentve a méreteket /IV 2; 5, 6/.

4. Reaktorok keresztmetszetének növelése /VI. 7/

Folyamatosan működő csőreaktorok "planparallelesítésével" egy dimenzió irányában, elméletileg korlátlan méretnagyítást érhetünk el anélkül, hogy a hasonlóság annyira megváltozna, hogy az a kémiai termelés rovására menne. Amennyiben a méretnagyítást még egy dimenzió irányában kívánjuk kiterjeszteni, a katalizátor spe-

cifikus termelőkapacitását lényegesen, a megszokott érték tíz-
dére le kell csökkentenünk és annyi - bármely halmazállapotu -
áramló inert anyagot kell a kémia reakciók mellé rendelni, hogy
az a reakcióhő többletet elszállítsa. Ez esetben hőcserélő falra
nincs szükség, s a reaktort most már két dimenzió irányában tet-
szésszerűen keresztmetszetre növelhető. A módszertől olcsó katali-
zátorok használata esetén beruházási előnyt remélünk /VI. 6,
7, 8/.

Vizsgálat tárgyává tettük több ismert szerves katalitikus
és más természetű reakció korlátlan keresztmetszettel nagyított
reaktorban történő kivitelezhetőségét. Vizsgáltuk, hogy milyen
úton jutunk el a reaktor korlátlan nagyításához. A reakcióhő
ismeretében kiszámítható, hogy különböző reaktorok inert gáz hi-
gítással történő üzemeltetésekor a reaktorba belépő és eltávozó
reakciógázoknak mekkora a hőmérsékletkülönbsége, ha hőcseréről
nem lehet szó.

Áramló rendszerben a reakcióhőt az áramló komponensek és
a reaktorfal viszi el. Megvizsgáltuk az optimális hőeloszlás ki-
alakulásának lehetőségét folyadék és gőzfázisban, heterogén és
homogén katalízis esetén, kis és nagy hordozóanyag mennyiségek
jelenlétében. Azt találtuk, hogy ha a belépő reakciókomponensek
mennyiségét annyira lecsökkentjük, hogy a reakció folyamán a reak-
toron áthaladva a hőmérséklet emelkedés csak 10-20°C, akkor a hő-
cserélő fal elveszti szerepét. Ez esetben a reaktor keresztmetsze-
te elméletileg korlátlanul megnövelhető.

Inert szilárd, cseppfolyós és légnemű áramló anyagokat egy-
aránt lehet hőelvezetőként alkalmazni. Az utóbbira példa a higany-
gőzágyas reaktor, amely kis reakciógáz betáplálása mellett nagy
katalizátormennyiséggel dolgozik. A higanygőz kis része katali-
zátor, nagyobb része hőelvezető inert anyag szerepét tölti be.
A 200 ml-es reaktortérfogatot háromezer-százszorosára tudtuk lineáris-
an nagyítani.

A keresztmetszet tetszésszerűen növelése tehát minden olyan
reaktorban kivihető, ahol a reaktoron belül kellő mennyiségű áram-
ló hőtranszportáló inert komponenst tudunk biztosítani. Különö-
sen előnyössé vált a rendszer, ha a hőelvezető egyben a katali-
zátor. Gőz és cseppfolyós halmazállapotú hőelvezetőknél az állan-
dó anyagcirkuláció könnyen megoldható. Szilárd katalizátoroknál,

ha kicsi az áramló gázmennyiség, a katalizátorral impregnált lamellák, szálaskerámiaidomok, üvegfonalhordozók mennyiségét minimumálisra kell csökkenteni, hogy bennük kevés hő tárolódjék.

A kismennyiségű gáznak a keletkezett reakcióhőt el kell szállítani. Amennyiben tehát lecsökkentjük a reaktor specifikus kapacitását, azaz úgy hígítjuk a reakcióba került anyagokat inert komponensekkel, hogy a reakciógáz a reaktorban történő áthaladás során pl. 20°C -nál nagyobb hőmérsékletemelkedést ne szenvedjen, akkor elméletileg végtelen keresztmetszettel, de azonos reaktor-magassággal tudunk nagyítani, mert a hőcserélő falnak ez esetben nincs szerepe.

A fentiek bizonyítására kiszámoltuk mindhárom halmazállapotú katalizátor felhasználásával működő egy-egy reaktortípus adatait. Minden reaktortípust e három példa valamelyikére adaptálni lehet, azaz az előadott elgondolás általánosítható.

Kísérletileg és számításokkal az alábbi típusú reaktorok méretnagyítási lehetőségeit vizsgáltuk meg.

- 1.) A homogén gőzfázisú katalitikus reaktorok.
- 2.) A homogén és heterogén folyadékfázisú és reaktorok.
- 3.) A szilárd katalizátorral rendelkező gőzfázisú reaktorok.

Képzeltbeli 1 cm^2 keresztmetszetű működő reaktorcsőben vizsgáltuk az anyag belépési és távozási pont közötti állapotváltozást, a belépő és távozó reakciókomponensek és inert anyagok áramlási sebességét, fajhőjét, reakcióhőjét, hőmérsékletváltozást. Számításokkal ellenőrzött gondolat-kísérleteink során az áramló reakciókomponensek adatainak figyelembevételével vizsgáltuk a rendszeren végighaladó inert anyagok szerepét. Azt találtuk, hogy elérhetők olyan körülmények, mikor az inert anyag a keletkező reakcióhőt képes folyamatosan elvinni. Ez esetben hőcserélő falra nincs szükség, a rendszer keresztmetszete tehát elvileg korlátlanul növelhető. Célkéntünk szempontjából az optimális körülményeket akkor érjük el, ha a reakciópartnerek mennyiségét specifikusan lecsökkentjük és az inert anyagokét úgy növeljük, hogy a reaktorban káros hőmérsékletemelkedés még ne következzen be.

Számításaink helyességét a maleinsavanhidridnek gőzfázisú heterogén katalitikus oxidációs rendszerrel történő közismert ipari előállítására, továbbá a katalitikus laboratórium sorozatainkban gyártott, oxidációs célt szolgáló Hg/HgO redox rendszerrel működő berendezésünk igazolta /V. 1-6/.

A maleinsavanhidridnek furfurolból vanádiumpentoxid katalizátorral történő ipari előállításánál a stöchiometriai levegőigényhez viszonyítva többeszerszeres mennyiségű inert gázmennyiséget használnak. A reakciótermék ugyanis az alkalmazott alacsony hőmérsékleten így nem oxidálódik túl. Ez a körülmény egységnyi katalizátortérre vonatkoztatva olyan kis kémiai termeléseredményt jelent, hogy a gazdaságos üzemeltetés érdekében nagyértékű hővesztéseket kell létesíteni, hogy értékes kalóriákat ne veszítsenek.

A maleinsavanhidrid gyártási technológiája számításunk szerint nagymennyiségű áramló inert gázt alkalmazva végtelen nagy keresztmetszetű reaktorban is kivitelezhető.

A Hg/HgO redox rendszerünkénél a 200 ml katalizátor térfogatú berendezésben lejátszódó folyamatok hőáramlásmennyiség szempontjából az előbb ismertetett maleinsavanhidrid gyártás körülményeire emlékeztet. Ezért sikerült háromezszázszorosára nagyítanunk anélkül, hogy a specifikus termelésben óránként és katalizátor-literenként termelt anyagmennyiség csökkent volna. Ugy véljük, hogy bármilyen rendszert, a számítások és kísérleti kivitelezések szempontjából az e fejezetben ismertetett három példa valamelyikével azonosíthatunk.

A homogén gőzfázisú katalitikus példával "készülékszámítástechnikailag" a higanygőzágyas reaktor, ködfázisú reaktor és a ködfázisú szárító hasonlítható össze /1.példa/.

A homogén-, heterogén folyadékfázisú reaktorokkal az előbbi szempontok szerint az ömledékágyas és a 200°C hőmérséklet alatt működő folyadékfázisú folyamatosan áramló reaktorokat tekinthetjük azonosnak /2.példa/.

A szilárd katalizátorral működő gőzfázisú reaktorok méretnagyítási számításait, ha két-három nagyságrenddel nagyobb inert anyagfelesleget használunk a stöchiometriai igénynél, a maleinsavanhidridnek vanádium-pentoxidon történő előállításával vehetjük hasonlóknak /3.példa/ /VI. 8/.

A méretnagyítás érdekében a reaktorkeresztmetszet megtartásával, de a csőhossz és az áramló reakcióelegy sebességének nagyon jelentős megnövelésével végeztünk elméleti és gyakorlati kísérleteket. A reakcióelegy nagyon gyors mozgatása a cél, melyet

viSSzacirkuláltatással, illetve különösen gyors keveréssel értünk el /VI. 2; 8, 9/. Az anyag lassu vagy gyors továbbítása esetén, ugyanis azonos anyagmennyiségben azonos hőmennyiség keletkezett. Nagyobb csőhosszon, csőtérfogatban a jobb keveredés és nagyobb sebesség miatt jobban oszlik meg a hőmennyiség. Így csökken a tér hőforrássűrűsége, megnő a turbulencia és a csőfal hő vezet el. Berendezéseink lehetővé tették a folyadék és gőzfázisu reakciókeverékek igen gyors anyagáramát /IV. 2; 8, 9/. Ismertetett módszereinkkel megoldott a gyakorlati értelemben megfelelő hőgradiensmentes reaktor előállítása, üzemestése, üzemeltetése /IV. 2, 8/.

5. Fonal-, szalag-, függöny-, oszlop- és kefealakú filmreaktorok méretnagyításáról /IV. 2. 1-13/.

Ezek a filmreaktorok a planparallelesítési és keresztmetszetnagyítási elvek használhatóságát bizonyítják.

A fonalreaktort kis anyagmennyiségeket felhasználó kémiai reakciók folyamatos végrehajtására készítettük. Planparallelesítésével tetszés szerinti termeléskapacitású szalag- és függönyreaktort fejleszthetünk ki. Utóbbira működő üzemet építettünk /IV. 2; 7/. Üvegszövettel, vagy homokkal megtöltött oszlopreaktorral a keresztmetszet-növelésre mutattunk be példát /VI. 2; 5, 7, 11/. Oszlopreaktorunk nagy keresztmetszetben is korlátlanul nagyítható, ha kigyózó csőhűtést építünk be elemi oszloprészekbe, melyek egymás mellé téve nagy számban üzemeltethetők. Homokoszlopon történő diszpergálás, illetve kémiai reakciók folyamatos kivitelezése jól intenzifikáló eljárástechnikának bizonyult.

A csökkenő szemcseméret a turbulenciát már azonos sebességnél is előidézi. Nagy sebességnél e hatás fokozódik. Saválló acélból készült, 20 atmoszférára méretezett csőkigyóba homodiszperz kvarchomokot vibráltatással betöltünk. A berendezést a reakcióhőmérsékletére termosztált hőfürdőbe mártjuk és folyadék/folyadék fázisu reakció komponensek elegyét átnyomjuk rajta. Így nagyteljesítményű folyamatos reaktort kapunk, mert a parányi homokszemcse-méretnek miatt a turbulencia a nyomás nélküli homokoszlopreaktorhoz viszonyítva már jóval kisebb anyagmozgás-sebességnél is bekövetkezik.

A három dimenziós, lineáris számítással tervezhető méret-nagyítás csak akkor következhet be, ha a tér hőforrás sűrűségét csökkentjük /VI. 2; 7, 8/. Ezt a nagyon csekély reakcióhő esetét leszámítva csak akkor következhet be, ha az anyag nagy sebességgel áramlik, inert anyaggal van hígítva, és a reakcióelegy koncentrációja kicsi.

Pépreaktorban, centrifugális erővel intenzifikált homok-oszlopreaktorban e körülménynek eleget teszünk. Ugyanezért tudunk pl. 50 l-es oxidációs szilárd katalizátortérben reakciókomponenseket nagy sebességgel cirkuláltatott állapotban reagáltatni, ahol a cirkuláció egyik utszakasán hőcserélőn halad keresztül a gáz abban az esetben is ha a henger átmérője azonos a magasságával. Ugyanennek a kritériumnak teszünk eleget a higany-gőzágyas reaktorunkban és maleinsavanhidridnek oxidációs úton történő ismert ipari katalitikus előállításánál, illetve a fém-ömlédékgázas reaktorok esetében /VI. 7, 8/.

Forgótörlőkefés szuperfilmreaktorunknál az előbbi kritérium a felületi egyenletes hőforrássűrűség hűtött felületen valószínűleg meg. Független reaktorunk kapacitása a felülettel arányos, tehát egyszerű szórással lehet reaktorméretet tervezni, méret-nagyítani /VI. 2; 2, 5, 7, 10/.

6. Katalizátorhordozók /VI. 3./

Gőzfázisú heterogén katalitikus berendezéseknél a paraméterek betartásáról - hőmérséklet, nyomás, adagolási sebesség stb. - automatika gondoskodik. A reaktortér reprodukálható aerodinamikai ellenállására azonban kisebb súlyt helyeznek. Már pedig a hibák itt éppen akkora változást okoznak az eredményben, mint minden más paraméter hibás szabályozása.

Az általunk vizsgált laboratóriumi méretű oszlopreaktor aerodinamikai modelljét, mely azonos méretű az üzemi reaktornyaláb elemi reaktoraival, állandó mennyiségű, majd állandó térfogatú amorf katalizátorgranulátummal töltöttük ki. A feltöltést tízszer megismételve mértük a légellenállást. Ugyanezt a reaktormodellt lyukgatott porózus anyagból készült, azonos méretre, alakra gyártott pogósaalakú katalizátorhordozókkal töltöttük ki.

A pogácsákat fémkarika segítségével 2 mm légréssel választottuk el, hogy a gázok minden pogácsa után keveredhessenek, illetve a nyomások kiegyenlítődhessenek. Így kerültük el a járatképződést. Egy másik kísérletnél az egész csőreaktor belsejét kitöltő egybeépített tálcás csigalépcső alakú katalizátortartó rendszert helyeztünk a modellbe. Ez esetben is elvégeztük az aerodinamikai ellenállás hibamérését.

A konstans nyomású gázok pufferedényen és állandó keresztmetszetre állított szelepen áthaladva jutottak az aerodinamikai reaktormodellekbe. A gázáramlás intenzitás, tehát a légellenállás változását rotaméterrel mértük. A reprodukálható légellenállás szemszögéből a tálcás, majd másodsorban a pogácsás rendszert találtuk a legelőnyösebbnek; a granulátumok használhatósági értéke messze elmaradt ezektől.

VII. Néhány segédeszközünk leírása /VII. 1-11/.

Az általunk kifejlesztett és az itt leírt munka során felhasznált néhány műszert az alábbiakban ismertetjük. A kisebb jelentőségűeket csak irodalmi felsorolásunkban említjük meg.

1.) Hőmérsékletváltozással járó kémia, kémiai technológiai műveleteknél felmerült annak szükségsszerűsége, hogy egy adott tér minél több pontjának hőmérsékletét egyidejűleg ismerjük, esetleg az egyes pontok hőmérsékletének időbeli változását is regisztráljuk /VI. 5./. A fenti feladat megoldható olyan kis hőkapacitású termoelemmel, melynél a forrasztási hely változtatható sebességű és irányú mozgathatósága következtében érzékelő és megfelelő írószerkezet hozzákapcsolásával felrajzolja a tér vonalmenti hőmérsékletértékeit.

Az alkalmazási területek közül kiemelhető a gáz és folyadék-kromatográfok hőgradiensének regisztrálása, szintelen anyagok adszorpció helyének színes adszorbensen történő meghatározása, frakcionáló kolonnák működésének ellenőrzése.

Vizsgálatot végeztünk a reaktorok katalizátorterében létrejövő tengelymenti hőgradiensek felderítésére. A drót tenge-

lyében összeheggesztett burkok nélküli termoelemet óraművel a reaktor katalizátortérén vagy adszorpciós oszlopon áthuzva, hődiagramot kaptunk, s így adatokat nyertünk az optimális méretezésre. A műszerrel érzékeltek, hogy a furfurilalkohol oxidációja parciálisan, a térben lépésenként széthuzva játszódik le.

Az általunk konstruált műszer detektorának hőkapacitása a megszokott burkolt termoelemeknél három-négy nagyságrenddel kisebb, ennek következtében berendezésünk az eddig használatos termoelemeknél három vagy négy nagyságrenddel nagyobb érzékenységű.

Az ismertetett furfurolból történő furán gőzfázisú előállításánál a furánt a széndioxidtól és az egyéb véggázoktól-aktív szénadszorpciós toronyban választottuk el. A furán kinyerése a műszer kifejlesztése előtt nem volt reprodukálható. Ennek okát mozgatható termoelemünk segítségével derítettük fel. Ugyanis a furán zónát a széndioxid zóna előzi meg, s a deszorpciót akkor ajánlatos megkezdeni, amikor a széndioxid zóna eluálódik az adszorpciós oszlopból.

E nagy érzékenységű készülék genetikailag a gázkromatográf detektorával rokon. A gázkromatográfnál a detektor áll, a változó összetételű csőbe zárt közeg mozog. A mi készülékünk-nél a hőgradiensre vizsgálándó közeg áll és a parányi hőkapacitású, igen érzékeny detektorunk halad.

2.) A furán előállítása és felhasználás sajátos igényeihez mozgatható, 1.000 és 2.000 kcal/óra kapacitású hűtőgépeket készítettünk. Ezek segítségével a -24°C hőmérsékletű hűtőfolyadék cirkuláltatható. A készülék a laboratóriumi hűtés minden munkafolyamatára felhasználható /VII. 6./.

3.) Ha tüvel érünk folyadékok felületéhez, a felszín a felületi feszültség, fajsúly, viszkozitás és egyéb anyagállandók által meghatározott módon csillapodva rezegni kezd. A jelenség elektromosan vagy optikailag regisztrálható. A rezgések időbeli lefolyása századmásodperc nagyságrendű. A rezgések alakja a folyadék illetve elegy fizikai állandóira jellemző.

és reprodukálható. A jelenség kedvező esetekben felhasználható gyors anyagellenőrzésre. A rezgések elektronikus erősítés után /VII. 1./ oszcillográffal is érzékelhetők.

4.) Reakció termékek gyors vákuumbepárlás érdekében a folyadék belsejében elektromágneses uton membránt rezegtetve, a lombikban lévő folyadékot ködszerűvé tettük s az így keletkezett nagy felület intenzívebb vákuum-filmbepárlást tett lehetővé /VII.2./.

Összefoglalás

I. Furán előállítása furfurolból oxidatív dekarboxilezéssel

A furfurool gőzfázisú, heterogén katalitikus reakciót furán előállítására /1 és 2/ a leírt eljárások kivitelezése során felmerülő számos probléma - idegen szabadalmak, nehéz reprodukálhatóság, a katalizátorok rövid élettartama, stb.-miatt, népgazdaságunk nem hasznosította. Az irodalmi, illetve iparilag is megvalósított szabadalmi leírások szerint furánt gőzfázisban hidrogén jelenlétében, de annak felhasználása nélkül vizgőz alkalmazásával /2/ állítottak elő furfurolból. Az oxidációhoz szükséges oxigént a víz katalitikus bomlása adja. Hidrogén keletkezik, de esetenként hidrogént is adagolnak a reakció-komponensekhez, mely az O_2 -t, továbbá a fémoxidkatalizátorokból a mobilizálható oxigént vízzé alakítva eltávolítja a rendszerből.

A feltüntetett nehézségek leküzdésére jól reprodukálható, ipari eljárásként is számításba jövő szabadalmazott új módszereket dolgoztunk ki.

Maleinsavanhidridnek furfurolból, gőzfázisú heterogén katalitikus oxidációs előállítását megvalósító ipari eljárások reakciómechanizmusának tanulmányozása során a szerzők olyan oxidációs utat tételeztek fel, melynek egyik közbülső lépése a furánkarbonsav furánná történő dekarboxileződése /4/. A feltételezett reakciómechanizmus alapján felvetődött az a lehetőség,

hogy ha a parciális oxidációt le lehet állítani a furánnal, akkor az eljárás alkalmas lehet furán előállítására /3/.

A katalitikus oxidatív dekarboxilezésnél oxidáló ágensként a víz katalitikus-termikus bomlásából keletkező oxigén helyett a levegő oxigénjét használtuk fel.

Az előbbiek alapján furánt állítottunk elő furfurolból, levegővel, gőzfázisu oxidációs heterogén katalizátorok felhasználásával. Foglalkoztunk a V_2O_5 , továbbá a Zn, Bi, Pb és Sn oxidjainak katalitikus felhasználásával. A folyamat kivitelezhető üveg, kvarc, vas, aluminium, nikkel, saválló acél szerkezeti anyag alkalmazása esetén.

II. Pirofóros fémeket kémiai uton előállító és felhasználó reaktorok

Ólom és bizmutoxidok furfurolgőzben a fémek olvadáspontja alatti, kb. 50 °C hőmérséklet-intervallumban gőzfázisu heterogén reakcióban kémiai ágensként hatnak és furán, továbbá egyidejűleg pirofóros ólom - pirofóros bizmut - keletkezik. A pirofóros fém levegővel visszaoxidálható, így az periódikusan kémiai ágensként alkalmazható. A pirofóros fém az ólom és bizmut olyan megjelenési formája, mely reagensként, technikai, analitikai, elektrokémiai célra is értékesíthető.

Az ólom- és bizmutoxid oxidáló tulajdonsága az oxidációs reakciókban általánosan felhasználható: pl. furfurilalkoholt furfurollá, furánná, a benzinalkoholt benzaldehiddé alakítja.

Más alkoholokat és aldehideket oxidálni, majd oxidatív dekarboxilezni képes.

A keletkezett furánt izolálás nélkül, gazométeren keresztül, pirrolt illetve maleinsavanhidridet előállító reaktorra vezetve, két katalitikus gőzfázisú folyamat sorbakapcsolásával két lépéses reakciókat izolálás nélkül tudunk kivitelezni. Ólomoxid és furfurol reakciója a 300 °C-on történő furán képződése mellett pirofóros ólmot eredményez. A termék 0-300 °C közötti hőmérséklet-intervallumban alkalmas Wurtz-jellegű szintézisek végrehajtására.

Szerves halogénvegyületeket megfelelő oldószerben pirofóros ólommal rázva, illetve melegítve, ólomhalogenid keletkezése közben Wurtz-jellegű reakció játszódik le. A felhasználandó ólom mennyisége azonos reakción belül az aktivitását meghatározó készitési körülményektől függ, általában a stöchiometriai mennyiség 2-5-szöröse szükséges. Az eljárással monoklór-ecetsavból borostyánkősav, monoklór-propionsavból adipinsav, acetyl-kloridból diacetyl, benzoyl-kloridból benzil, n-butyl-bromidból n-oktán, benzil-kloridból difeniletán készíthető. Az o-, m-ill. p-nitro-klorbenzolból a megfelelő dinitrodifenilszármazékokat is sikerült előállítani.

Elektromos erózióval előállított fémporok is felhasználhatók Wurtz-jellegű szintézisek kivitelezésére.

Az eljárást érzékenyebb vegyületek szintéziséénél is alkalmaztuk. Bár a difenil megkisérelt előállítása a csökkent

reakciókészségű klór-benzolból ezideig nem járt sikerrel, a módszer alkalmazhatóságának köre igen szélesnek mutatkozik.

III. Fémömlédékhágyas reaktorok

Ólom vagy bizmut ömlédéken furfurolt levegővel átbuborékolatva furánt nyerünk. Az ömlédékh oxidáló katalizátorként működik. Minden felszálló buborék egy-egy reaktorelem. A reakciógázok nyomása a reakció tehát a buborék felszállása folyamán a hidrosztatikai nyomáscsökkenésnek megfelelően esik. A reakció kontaktideje a buborék felszállási ideje. A katalizátor specifikus felülete nehezen határozható meg, hiszen a felszállás alatt a buborékok össztérfogata és felülete nő.

Az ömlédékh alá levegőt, majd fél reaktor magasságban furfurolt vezetve, az ólomömlédékh-ágy és a benne lévő fémoxid kémiai ágensként szerepel és furánt eredményez. Ez esetben az egyes buborékokban gyakorlatilag nincs hőgradiens, így a reakció jól kézben tartható. E berendezés különféle fémömlédékh alkalmazásával sokfajta kémiai reakció kivitelezésére alkalmas.

Az ömlédékhágyas reaktoron 730°C hőmérsékleten víz és parafin homológok gőzeinek elegyét buborékolattuk át. A benzinféleségek vizes hőbontása következett be és 12.500 kal/m^3 értékű gázelegy keletkezett, mely alkalmas világítógáz dúsítására. A berendezés keresztmetszete lineáris számításal megtervezhetően nagyítható.

Az ólomömlédékh-eken 600°C hőmérsékleten a ricinolsav-metil-

észter vagy ricinelaidinsav-metilészter gőzeit átbuborékoltatva a hőbontás undecilénsav-metilésztert eredményezett.

IV. Diszpergáló porlasztásos-módszerek katalizátorok előállítására és folyamatos kémiai reakciók kivitelezésére

1.1. Fémek pneumatikus porlasztása

Az ömledékágyas reaktorok gázbevezetésének intenzitását növelve lebegtetett, majd porlasztott, diszpergált fémeket kapunk, mely ugyanazon kémiai reakciók lefolytatására képesek, mint amelyeket a pirofóros fém, illetve fémömledékágyas reaktorokkal megvalósított reakcióknál tárgyaltunk, hiszen a fázishatáron azonosak a reakciókomponensek.

A porlasztó berendezés méretnövelésére részporlasztókat fejlesztettünk ki. Azonos fém- és szerves partnerek esetén a hőelvezetés új előnyként jelentkezik, a ködszemcse pedig aktívabb, mint a nagyobb méretű buborék.

A diszpergált fémeket felhasználhatjuk katalizátorként, oxidját szerves partnerrel kémiai ágensként, illetve elektrokémiai célra.

Fémeket levegővel porlasztva fémoxidok keletkeznek, mely oxidáló ágensként használható s alkalmasan kiképzett reaktor közepén furfurollal találkozva furán képződik.

Furfurol és levegő keverékével porlasztott ólomömledék-köd oxidációs katalizátorként működve furán keletkezik. Az 500 °C hőmérséklet alatt olvadó fémek ködfázisú reakciói kivitelezése

érdekében üvegből, kerámiából készült laboratóriumi, majd üzemi teljesítményű pneumatikus körrésporlasztóval új eljárás technikát alakítottunk ki. Inert gázzal fémködők, levegővel fémoxidok porlasztásos előállítása vált lehetővé. Kémiai reakciók folyamatos kivitelezése érdekében inert gázokkal fémködőket porlasztva fémkatalizátort nyertünk, melyből további eljárással zsugorított, fémporból készült lemezkatalizátor, önhordozós fémkatalizátor, fémkatalizátorhordozó illetve fémoxid katalizátor készült.

1.2. Nemesfémek pneumatikus porlasztása katalizátorok előállítás, folyamatos kémiai reakciók, illetve szárítási műveletek kivitelezése érdekében

Harminc különféle porlasztófejjel és a hozzátartozó berendezésekkel az építőszekrény elv alapján komplett laboratóriumot fejlesztettünk ki, mely alkalmas szakaszos kémiai műveletek folyamatos technológiájára történő átalakításra.

A folyamatos technológia közismerten számos előnnyel rendelkezik a szakaszos eljárásokkal szemben. A módszerrel szerves és szervetlen folyamatos kémiai technológiákat dolgoztunk ki, melyek alkalmasak az egyetemi gyakorlati oktatásra és az öntevékeny munkára történő nevelésre. Egy dimenzió mentén történő méretnagyítással rés és körrésporlasztókat fejlesztettünk ki, melyeknél a specifikus termelés és végtermékek minősége nem változott. Módszerünk tehát alkalmas lineáris számítással tervezhető porlasztófejek készítésére és "planparallelesítésre".

Ezek termelékenysége a réshosszal egyenes arányban nő.

A berendezések szárítási műveletekre is felhasználhatók. Az egy, kettő és több komponensű, továbbá nagy tenziójú anyagok porlasztását is megoldottuk. A porlasztási műveletek kiegészítése érdekében két filmreaktorcsaládot fejlesztettünk ki. Ultratiszta fémoxid katalizátorokat állítottunk elő.

2. Filmreaktorok

Az irodalomban ismertetett "törlőléces" filmreaktorcsalád" 3-500 m/sec törlősebességgel működik az 1970 évi világszínvonal szerint. Forgókefével ennél ötször-tízszer nagyobb törlősebességet értünk el, kis forgótömeggel. Ez esetben előnyösebb a HP/motorkilogramm effektus. Heterogénfázisú folyadék folyadék reakciókomponensek esetén, 2.500 m/perc törlősebesség alkalmazásakor, másodpercenként egy liter emulziót készítettünk, ahol a diszpergált anyag cseppátmérője mikronos nagyságrendű volt. Folyamatos szappanosításnál és dodecilbenzol szulfonálásnál alkalmaztuk a forgókefés berendezésünket.

Egy másik filmreaktorcsaládunk a fonal-, szalag-, függöny- és homokoszlop-reaktor porózus reaktorfalat alkalmaz.

A filmreaktornál egységnyi folyadéktérfogat minél nagyobb felületen érintkezik a filmreaktorfallyal, annál több térfogatszázaléka van aktív körülmények közt. Üveg, kerámia, kvarc, szövetek, porok, stb. ezért alkalmazhatók kémiai célú filmreaktorként. Porózus-falu filmreaktorainkban az emulziókészítéshez szükséges diszpergáló energiát a kémiai reakciókomponensek felületi feszültsége szolgáltatja.

Fonal-, szalag-, függönyreaktoraink függőleges elrendezésűek. Felülről adagoljuk a kémiai reakciókomponenseket, melyek egy-két méteres uton lefelé "csörgedeznek". A szedőedényben a szulfonálás, nitrálás, észterezés esetében már a végtermék jelentkezik. E filmreaktorcsaládnál előnyös a hőátadás.

Homokoszlop-reaktorban, vagy más nagy specifikus felületű filmképzésre alkalmas anyaggal töltött oszlopreaktorban lecsurgó anyag haladási sebességét nyomással, centrifugális erővel gyorsítani lehet, amikor diszpergálásra előnyös turbulencia keletkezik. Mindkét filmreaktorcsaládra egy-egy kémiai üzem készült.

3. Elektromágneses anyagmozgatás alkalmazása kémiai berendezéseknél és reakcióknál

Inert gázban, vákuumban, levegőben, folyadék alatt mint közegben létesített mágneses térben cseppfolyós vagy gőzhalmazállapotú fém felhasználásával pl. pontszerűen csurgatott fémben vagy ivfényben nagy áramsűrűséget állítottunk elő egyen-áram segítségével. Ennek hatására a Lorenz-törvénnyel értelmezhető fémelmozdulás, vagy fémporlasztás következik be. A módszer katalizátorok készítésére és organometall vegyületek folyamatos előállítására alkalmas.

Ki kell emelni, hogy a módszerrel inert közeg esetén nagyfokú oxidmentesség, tisztaság érhető el. Az eljárással tervezhetően 1-300 μ méretű részecskék előállítása valósítható meg. Kémiai tisztaságuk, fémszennyezettségük nagy pontossággal meg-

egyezik a kiinduló anyagokéval. A módszer tiszta és vegyes fém- és fémoxid katalizátorok előállítására, továbbá organometall vegyületek folyamatos előállítására alkalmas.

4. Fémek porlasztása elektromos erózióval

Elektromos erózióval homodiszperz, ultratiszta fémport állítottunk elő. A keletkezett fémszemcsék mérete lineárisan három, térfogatban kilenc nagyságrenddel kisebb az elektromágneses fémporlasztóval előállítható fémporok méreténél. A paraméterek kiszámított beállításával 5-1.000 μ szemcseátmérő készíthető. E módszerrel előállított por elérheti a kiindulási fémtömbök tisztaságát.

A tiszta fémek és ötvözetek porlasztásánál keletkezett fémporokkal és fémoxidporokkal minőségileg új katalitikus és kémiai hatást érünk el. Az eljárással fém- és vázkatalizátorok, pigmentek, tüzelőanyagcellák porkohászati úton előállított lemez alapanyaga állítható elő. A módszer lehetővé teszi organometall vegyületek folyamatos előállítását.

V. Higanygőzágyas reaktorok

Higanygőzágyas reaktort fejlesztettünk ki. A higany a levegő oxigénjének hatására 300 °C körüli hőmérsékleten oxidálódik s a keletkezett higanyoxid in statu nascendi különféle szerves anyagok számára oxigén átadására képes. Így állítottunk elő furfurolból furánt 200 ml katalizátortérfogat mellett.

A furfurool folyamatos és egyenletes adagolása mellett levegővel a szerves anyag beadagolási sebességének változtatása nélkül tudjuk szabályozni, változtatni a higany visszafolyási sebességét. A reakciónál lineáris számítással háromszázszoros méretnagyítást értünk el a specifikus termelési-érték csökkenése nélkül.

Amennyiben a higanyreaktor aljára levegőt és a reakcióter fél magasságában furfuroolt vezetünk be, a Hg/HgO redox katalitikus rendszer megszűnik és alsó felében oxidáló, félmagasságban redukáló ágensként hat.

A Hg/HgO katalitikus redox rendszer általánosan használható oxidációs célokra. Az eljárás a homogén és heterogén katalízis közti átmenetnek tekinthető.

VI. Méretnagyítás

A reaktorok méretnagyítását az irodalomban közölt eljárások során nagyszámu paraméter figyelembevételével igyekeznek megoldani. Így eljutottak 50-70 paraméter matematikai felhasználásig. Ennyi változó egymásrahatásnak egyidejű figyelembevétele elektromos számológépekkel is aligha követhető. További hibaforrás, hogy ezeknek a paramétereknek csak kis része mérhető kellő sebességgel a programozás érdekében.

Méretnagyítási eljárásaink során mi a geometriai hasonlóság legegyszerűbb változatát használjuk. Csőreaktorok egy, illetve két dimenziós méretnagyítását lineárisan tervezhetően oldottuk meg. Csőreaktorok esetén hosszuk megtartásával a rá-

diusznak megfelelő távolságra két planparallel fal közé helyeztük a katalizátor teret. Így egy dimenzió mentén történő nagyítást végeztük el, amikor a hőcserélő felület és katalizátortér viszonya nem változott.

A kifejlesztett korongreaktorunk is planparallel reaktor. A kerületén lyuggatott körivalaku csöveken mindig más és más helyen adagoltuk, illetve vezettük el az anyagot. A műveletet megválasztható periocitással automatika vezérelte. Minimális hőgradienst értünk el. A munka során az egész katalizátortér foglalkoztatva volt, ellentétben a szimpla csőreaktorok esetével.

A planparallelesítést általánosíthatónak tartjuk. Így nagyítottuk a fonalreaktort szalag-, majd függönyreaktorrá. Tüszelpre emlékeztető porlasztókból rés és körrés porlasztókat fejlesztettünk ki. A termelési érték egyenes arányban állt a méret-nagyítással.

Amennyiben a folyamatos kémiai reaktorban az ármaló inert anyagok mennyiségét növeljük és csökkentjük a reakció-komponensek áramlási sebességét, tetszés szerinti hőelvezetés állítható be. Ez esetben a reaktorfal hőcserélő szerepe jelentőségét veszti. Két reaktort két dimenzió mentén úgy nagyíthatunk, hogy a keresztmetszet növelése a termeléssel egyenes arányban van és a reakciótermékek minősége nem romlik.

A reaktor keresztmetszetének egy, majd két dimenzió mentén történő méretnagyítására azért volt szükség, mert az irodalomban ismert furán előállításához viszonyítva a mi oxidatív dekarboxilezésünk során a reakcióhő a korábbiak körülbelül tizszeresére nőtt. Ez a nagy reakcióhő a méretnagyítás során csak

új konstrukciókkal vezethető el. Ugyanez az ok kényszerített bennünket többféle kémiai reakciót kidolgozására. Egy kémiai reakció cél esetén kétféle megoldással kerestük az optimális körülményt.

Az egyik esetben szerves oxidációs katalitikus körülményt biztosítottunk. Más alkalommal először csak a levegőt vezettük be a reaktorba s a keletkezett fémoxidhoz a reaktor félmagasságában vezettük be a szerves komponenst. Ez esetben gőzfázisú ágens szerepet tölt be a fémoxid, s a reakció két lépésben játszódik le. A reakcióhő helyileg is széthuzottan, a két félreaktor egész hosszában jelentkezik, az /5/ és /6/ egyenlet szerint. A helyi túlmelegedés így tovább csökken.

Ugyanez a körülmény időben széthuzott állapotban is megoldható. Ez esetben a reaktor működése szakaszos. A tér hőforrássűrűségének utóbb említett kémiai fogásait az üzemi konstrukciós előnyök érdekében fejlesztettük ugyan ki, mégis új adatokat kaptunk a furán katalitikus képződésének reakciómechanizmusára is.

VII. Néhány segédeszközünk leírása

Témáinkat korábban kidolgozott, majd a munka érdekében célszerűen továbbfejlesztett új műszereink és eljárásaink segítették. Számos új készüléket és laboratóriumi berendezést is kifejlesztettünk. Ezek közül elsőnek a burkolatlan termoelemet emlitem meg. Azonos átmérőjű vas- és konstantán drótot tengelyükben összehegesztünk, majd a reaktor katalizátorterén vagy adszorpciós oszlopon burkolatlanul áthuzva, az adszorpció- vagy

reakcióhő okozta tengelymenti hőmérsékletváltozásokat a fenti módon készült termoelemre kapcsolt kompenzográf mérte. Ezen termoelem hegesztési pontja a hőmérő detektora, mely a szokott hőkapacitásnak ezrede, tizezrede. Ennek megfelelően műszerünk kb. ezerszer, sőt tizezerszer érzékenyebb lett, mintha azt védőburkolattal láttuk volna el.

A műszer kifejlesztését az a felismerés tette lehetővé, hogy a termoelem bizonyos körülmények között burkolatlanul is funkcionál, azaz változó értékű kóboráramok nem csökkentik a műszer értékét.

E műszer segítségével állapítottuk meg, hogy az aktív szénen történő deszorpció alkalmával a legtöbb furánt akkor kapjuk, ha az előtte haladó szén-dioxid réteg folyékony kromatogrammként eluálódik a rendszerből.

Ezen burkolatlan termoelem segítségével, ha azt az oxidációs reaktoroszlopon óramű segítségével áthuzzuk, a parciális oxidáció lépcsőinek helye is felderíthető. A tengelymenti hőgradiens minimum- és maximum helyeiről gázminta vehető. Berendezésünk felhasználható a reakciómechanizmusok felderítésére.

Elektrolitikus ellenállásfűtéssel rendelkező gyorsbepárlót készítettünk, melyet a csehszlovák ipar exportra gyárt.

Elektronikus ellenállásfűtéssel rendelkező ultratermosztátot konstruáltunk, melynek érzékenységet kizárólag a hőérzékelő tehetetlensége szabja meg. A fűtőtest ugyanis azonos a fűtendő fürdő termosztálandó folyadékjával, mely gyenge elektrolit. A tér hőforrássűrűsége a berendezésen belül konstans.

A furán előállítás érdekében készített "Komplex hűtőgép"-

unk 1.000 és 2.000 kcal/óra teljesítménnyel készült és általánosan felhasználható kémiai laboratóriumokban, iparunk már tíz éve exportálja.

FACULTAS SCIENTIARUM NATURALIUM
UNIVERSITATIS SZEGEDIENSIS
DE ATTILA JÓZSEF NOMINATAE

DR. LAJOS MÉSZÁROS

et operis socii:

INDEX OPERUM

1957—1970

SZEGED 1970

F. A furán furfurolból történő előállításának irodalmi előzményei.

- F. 1. a/ WILSON, Ch.L.: J.Chem.Soc. 1945, 612, b/ WILSON, Ch.L.: Brt. P. 553.173 /May 11, 1943/; C.A. 38, 4963 /1944/
2. CODIGNOLA, F., PIACENZA, M.: Ital. P. 421.636 /May 28, 1947/; C.A. 43, 1047 g/ 1949/.
3. ESCHINAZI, H.E.: Bull.Soc.Chem.France 1952, 967.
4. WHITMAN, G.M.: U.S.P. 2.374.149 /April 177, 1945/; C.A. 40, 366 /1946/.
5. a/ KARMILCHIKS, A., HILLERS, S.: Trudy Inst.Lesokhoz, Problem, Akad. Nauk Latv. S.S.R., Voprosy Lesokhim. i. Khim. Drevesiny 12, 251. /1957/. C.A. 52, 20773b /1958/; b/ KARMILCHIKS, A.Ya., HILLERS, S.: Voprosy Isopol'zovan. Pnetozandsoderzashchego Syr'ya, Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya, Riga 1955, 327; C.A. 53, 15037a /1959/.
6. TYRAN, L.W.: U.S.P. 2,776.981 /Jan.8, 1957/; C.A. 51, 8143a /1957/.
7. BOLCS, Gy.: Hung.P. 132.763 /1944.máj.16/; C.A. 43, 4301i /1949/.
8. a/ ALIEV, Ya.Yu., SULTANOV, A.S.: Khim. Khlopchatnika, Akad. Nauk Uzbek. S.S.R. 1959, 105, Inst.Khim.Rastitel. Veshchest 1959, 105; C.A. 55, 12382a /1961/; b/ KNUNYANTS, I.L., SULTANOV, A.S., ALIEV, Ya. Yu.: U.S.S.R. Pat. 108.708 /Nov.25, 1957/; C.A. 52, 11945d /1958/.
9. ALIEV, Ya.Yu.: Voprosy Izpol'zovan. Pnetozansoderzhaschego Syr'ya, Trudy Vsesoyuz. Soveshchaniya, Riga 1955, 309; C.A. 53, 14077a /1959/.
10. VANDOR, J.: Acta Chem.Acad. Sci. Hung. 3, 169 /1953/
11. MARASKI, H., Ito, N.: Repts. Govt. Chem. Ind. Research Inst. Tokyo 46, 199 /1951/; C.A. 46, 4524b /1952/
12. ANDRISANO, R.: Boll. sci. facolta chem. ind. Bologna 7, 66 /1949/; C.A. 44, 9404h /1950/.
13. TANIYAMA, M.: Japan P. 5679 /'53/ Nov. 2, 1953/; C.A. 49, 8333d /1955/.
14. MILAS, N.A., WALSH, W.L.: J.Amer.Chem.Soc. 57, 1389 /1935/.

I.1. MÉSZÁROS, L.: Kataliticeseszkie processzú sz primenieniem raszplavlennú katalizatorov. - Kataliticeseszkie processzú organiceseszkogo szintezá sz primenieniem rtutnúh parov v kacesesztve katalizatora. - Nekotorúe novúe idei dlja promúslennogo provedenija kataliticeseszkih processzov. Előadások. Moszkovszkij Insztitut. Himiceseszkogo Masinosztroenija, Moszkva, 1960. szept.22.

2. MESZÁROS, L.: Katalitecseszkaja laboratorija neprerüvnogo dejszt-vija paravoj fazü. Előadás. Magyar Ipari Kiállítás. Moszkva, 1960. aug. 29.
3. MESZÁROS, L.: FODOR, G.: Eljárás furán előállítására furfurolból gőzfázisban, oxidatív dekarboxilezéssel. Előadás. Magyar Kémikusok Jubileumi Vegyészkonferenciája, Budapest, 1958. május 12.
4. MESZÁROS, L.: Iskustva i rezultati istrazivanja u uredaju za katalizu. Előadás. Svecanost, Beograd, 23. jan. 1965.
5. MESZÁROS, L.: Rezultati razvijanja hemijskotehnicke nastave. Beograd, 1965. Rotaprint, 4 p.
6. MESZÁROS, L., FOLDEAK, S.: Utilization of furfural. I. Production of malonic anhydride by vapour-phase oxidation, Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 144 /1958/.
7. MESZÁROS, L., BARTÓK, M.: Utilization of furfural. II. Preparation of pyrrolidine from tetrahydrofuran in the vapour phase. Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 153 /1958/.
8. MESZÁROS, L.: BARTÓK, M.: Utilization of furfural. III. Preparation of pyrrole from furan in the vapour phase. Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 161 /1958/.
9. MESZÁROS, L.: Conversion of furfural into furan by vapour phase oxidative decarboxylation on metal oxide catalysts. Acta Phys. et Chem. Szeged. 6, 97 /1960/.
10. MESZÁROS, L.: Komplette Katalitikus Laboratóriumok. I/1.köt. Eljárás és készülék furán előállítására furfurolból gőzfázisú heterogén katalitikus módszerrel. 289 p.; I/2.köt. Gépkönyv. 315p. Szeged-Budapest, 1963 /1965/, Szegedi Tudományegyetem - METRIMPEX, Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1.
11. MESZÁROS, L.: Komplektnaja kataliticeszkaja laboratorija. Tom 1-2. Opiszanie metoda i usztanovki dlja polucsenija furana iz furfurola geterogennüm kataliticeszskim metodom v. paravoj faze. 149 p. Tom 3. Paszport laboratornoj usztanovki dlja polucsenija furana iz furfurola geterogennüm kataliticeszskim metodom v paravoj faze. 150-279 p. METRIMPEX - Labor, 1962.
12. MESZÁROS, L.: Komplektnüe kataliticeseskie laboratorii. Tom I/1. Opiszanie metoda i usztanovki dlja polucsenija furana iz furfurola parofaznüm geterogennüm kataliticeszskim metodom. Tom I/2. Parafaznoj kataliticeseszkaja laboratorija. Szeged - Budapest, 1963 /1965/. Universzitet im József Attila - Metrimpex, 279 p. /288/ p. Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1.
13. MESZÁROS, L.: Complete catalytic laboratories. Vol. 1. Part 1. Process and equipment for the production of furan from furfural by a vapour-phase heterogeneous catalytic method. Part 2. Gépkönyv. Szeged - Budapest, 1963 /1965/, József Attila University - METRIMPEX - Labor. 299 p. /305/ p. Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1.
14. KOMPLETTE katalytische Laboratorien. Bd. 1. Verfahren und Einrichtung zur Gewinnung von Furan aus Furfural mit heterogener Katalyse in der Dampfphase Universität Szeged - METRIMPEX - Labor, 1963. 395 p. Bd. 2. Maschinenbuch. 350 p. Acta Phys. et Chem. Szeged 8, Suppl. 1.

15. FODOR, G., MESZÁROS, L.: Eljárás furán előállítására furfurolból gőzfázisban, oxidatív decarboxilezés révén. ME-653. Hung. P. 146.868. /1959. ápr.10/.
16. MESZÁROS, L.: Fémkatalizátorokkal működő ujszerű reaktorok. Előadás. I. International Congress of Chemical Engineering. Brno, 2-8. Sept. 1962.
17. MESZÁROS, L.: Procedimento ed apparecchio per la produzione di furano dal furfurolo mediante il metodo catalitico eterogeneo a fase di vapore. Előadás. XIV. Convegno "Giornate della Chimica 1963" I^a Rassegna Internazionale della Chimica. Milano, 1963.jun.7.
18. MESZÁROS, L.: Komplet katalitikus laboratórium. Prototípus-bemutatók. Nyomtatványok: Szeged, 1963. nov. 29. a/Hg/HgO redox rendszerrel működő reaktor, gőzfázisú katalitikus folyamatok kivitelezésére; b/ Heterogén gőzfázisú katalitikus reaktorok piroforos fémek és furán előállítására. 7 p.
19. MESZÁROS, L.: SCHÖBEL, Gy.: Utilization of furfural, V. Procedure and apparatus for the conversion of furfural to furan by means of a heterogeneous catalytic process in the vapour phase. Acta Phys. et Chem. Szeged 13, 77 /1967/.
20. MESZÁROS, L.: Néhány, specifikus felületnöveléssel gyorsított folyamatos kémiai átalakulás tanulmányozása, II.köt. Furán előállítása új típusú folyamatos gőzfázisú reaktorokban, és a téma hasznosítására irányuló kísérletek. Acta Phys. et Chem. Szeged 16, Supplementum /1970/. 108 old. Doktori értekezés.
21. a/ MESZÁROS, L.: Parofaznűe kataliticeszkie laboratorii, I. Obrudovanie dlja proizvodsztva furana tipa "Labor" 3621. Külkereskedelmi műszaki tájékoztató. METRIMPEX, Budapest, 1960. 4 p. b/ MESZÁROS, L.: Kataliticeszkaja laboratorija neprerüvnogo dejsztvija paravoj fazü. Külkereskedelmi műszaki tájékoztató. METRIMPEX. Budapest, 1969. 32 p. c/ MESZÁROS, L.: Completi laboratori catalitici I. Procedimento ed apparecchio per la produzione di furano dal furfurolo mediante il metodo catalitico eterogeneo a fase di vapore. Múszersimertető 12 p. Labor - METRIMPEX. d/ MESZÁROS, L.: MIGERT műszaki tájékoztató; Katalitikus laboratórium. 1965. 6 p. e/MESZÁROS, L.: Complete catalytic laboratories. Múszersimertető. METRIMPEX, Budapest, 1964. 12 p. f/MESZÁROS, L.: Parofaznűj kataliticeszkie laboratorii. Obrudovanie dlja proizvodsztva furana. Tipa "Labor" 3621. Múszersimertető, 12 p. g/MESZÁROS, L.: Complete catalytic laboratories, I. Process and equipment for the production of furan from furfural by vapour-phase heterogeneous catalytic method. Preliminary information. Labor - METRIMPEX, 10 p. h/ MESZÁROS, L.: Komplet katalitikus laboratórium I.r. Eljárás és készülék furfuralból történő furán előállítására gőzfázisú heterogén katalitikus módszerrel. 197 p. II.r. Műszaki leírás. 198-320.p. METRIMPEX - Labor, 1962. i/ MESZÁROS, L.: Vollständige katalytische Laboratorien. - Komplektnűe kataliticeszkie laboratorii - Completi laboratori catalitici. Laboratoires catalytiques complets - Complete catalytic laboratories. Múszersimertető. METRIMPEX, 1963. 12 p. j/ MESZÁROS, L.: Műszaki - kémiai komplet laboratóriumok. Komplet katalitikus laboratórium. Tájékoztató kereskedelmi-ajánlati szervek részére. Labor - Budapest, 1966. 9-15.p. k/ MESZÁROS, L.: Kompletnűe kataliticeszkie laboratorii - Complete catalytic

laboratories - Komplette katalytische Laboratorien - Completi laboratorii catalitici. Műszaki tájékoztatók 2 p. 1/ MESZÁROS, L.: Katalitikus komplett laboratórium, II. Typ. Labor 3627. Ismertető. 1967. 4 p. m/ MESZÁROS, L.: KATALITICSESZKAJA laboratorija neprerušeno dejsztvija paravoj fazü. Műszerismertető. Metrimpex. 16 p. n/ Vollständiges Katalytisches Laboratorium II. Typ: Labor 3627. Műszerismertető. /Vollständige Technische Laboratorien/ Labor Műszeripari Művek, Esztergom, 13-15.p. /1969/.

II. Kémiai úton előállított piroforos fémek

- II.1. MESZÁROS, L.: Eljárás piroforos fémek és furán előállítására és készülék az eljárás kiviteléhez. ME-491. Hung.P. 151.590. /1961.okt.6/.
2. MESZÁROS, L.: Verfahren und Vorrichtung zur gleichzeitigen Herstellung von pyrophoren Metallen und Furan. ME-491, E.B.P. 1.180.531 /17.febr.1964/.
 3. MESZÁROS, L.: Process for simultaneously preparing pyrophor metals and furane. ME-491. Brit. P. 1.045.032 /Oct.5, 1966/.
 4. MESZÁROS, L.: Process for simultaneously preparing pyrophoric metals and furane. ME-491. U.S.P. 3.278.296 /Oct.11, 1966/.
 5. MESZÁROS, L.: Process for simultaneously preparing pyrophoric metals and furane. ME-759. Japan P. 37.929 /Jan.11, 1964/.
 6. MESZÁROS, L.: Procédé et appareil pour la préparation simultanée de métaux pyrophoriques et de furanne. ME-759. French P. 1.390.406 /16. Janvier 1964/.
 7. MESZÁROS, L.: Processo e apparecchiature per preparare contemporaneamente metalli piroforici e furano. ME-759. Ital.P. 712.641 /17.Sept. 1966/.
 8. MESZÁROS, L.: Eljárás szerves vegyületek szintézisére piroforos ólom segítségével ME-626. Hung. P. 152.090 /1964.márc.11./
 9. MESZÁROS, L.: Verfahren zur Herstellung von pyrophorischen Blei und Wismuth für elektrochemische Zwecke. Előadás. Tagung der GDCh-Fachgruppe "Angewandte Elektrochemie" über "Elektrochemische Stromquellen". Frankfurt/Main, 21-22. Okt. 1965.
 10. MESZÁROS, L., GILDE, S.A.: Heterogen-katalytische Reaktoren zur Herstellung von pyrophoren Metallen und Furan in der Dampfphase. Előadás. XXXVI Congres International de Chimie Industrielle. Bruxelles. 12. Sept. 1966. a/ Ind. Chim. Belge 31, Special No. 16/25 /1966/; b/ Ind. Chim. Belge 32, Compte-rendu II., Special No. /1967/.
 11. MESZÁROS, L.: Wurtzsche Reaktionen mit pyrophorem Blei. Előadás. "Euchem Konferenz": Organische Radikale. Elmau, 24.Okt.1966.
 12. MESZÁROS, L.: AGÓCS, P.: Heterogeneous catalytic oxidation of furfuryl alcohol and benzyl alcohol in the gas phase in a reactor filled with lead oxide. Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 63/1965/.
 13. MESZÁROS, L.: BARTÓK, M., GILDE, S.A.: Utilization of furfural, IV. Production of pyrrole from furfural by means of a contact process in the vapour phase. Acta Phys. et Chem. Szeged 13, 121 /1967/.
 14. MESZÁROS, L.: Wurtz-jellegű reakciók piroforos ólommal. Magy. Kém.Foly. 73, 91/1967/.

15. MESZÁROS, L.: Pyrophoric lead as a new agent of Wurtz-like reactions. Tetrahedron Letters 1957, 4951.
16. MESZÁROS, L., - SCHÖBEL, Gy.: Verwendung von Furfurol. XI. Reaktoren zur Herstellung von Furan und phyrophoren Metallen in der heterogenen Dampfphase. Acta Phys. et Chem. Szeged 14, 127 /1968/.
17. MESZÁROS, L., SIROKMAN, F., SOÓS, K.: Untersuchung der Reaktivität verschiedener Metallpulver und ihre Anwendbarkeit, vor allem bei Wurtz'schen Synthesen. Acta Phys. et Chem. Szeged 16, /1970/.

III. Fémömladék, mint katalizátor

- III.1. MESZÁROS, L.: Verfahren zur Durchführung heterogener katalytischer Prozesse in der Dampfphase unter beinahe isothermen Umständen. Előadás. XVII th International Congress of Pure and Applied Chemistry. München, 30. Aug. - 6. Sept. 1969. Abstracts 2, 77 /1959/.
2. MESZÁROS, L.: Ömladékágyas katalizátorok, készülékek. Előadás. Magyar Kémikusok Egyesülete Katalizátor-kongresszusa. Szeged, 1959. okt. 15.
3. MESZÁROS, L.: Katalyse mit geschmolzenen Metallen und Metaldämpfen. Chemiedozententagung. Greifswald, 26. bis 28. April. 1962. Vorlesungs-Zusammenfassung: Chem. Ges. DDR 9, 76 /1962./
4. SIROKMAN, F., MESZÁROS, L.: Ricinolsav-metil-észter krakkolása fémömladékágyas reaktorral. Fette, Seifen, Anstrichmittel 1970. /Közlés alatt/.
5. MESZÁROS, L.: Fémömladékek katalizise. Előadás. Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyész-kongresszusa. Veszprém. 1962. aug. 23-25.
6. MESZÁROS, L.: Contribution to the mechanism of vapour-phase, heterogeneous catalytic transformation of furfural to furan. Előadás. Distillers Chemicals and Plastics Co., Epsom, Hull, 6, April 1966.
7. SCHÖBEL, Gy., SZÉLL, T., MESZÁROS, L.: Eine Einrichtung zur kontinuierlichen thermisch-hydrolytischen Zerlegung von Kohlenwasserstoffen und Versuche mit Hilfe Metallschmelze-Reaktoren. Előadás. Internationales Symposium über Brennstoffelemente. Dresden, 29. März- 1. April 1967. Kurzreferate 23. p.
8. MESZÁROS, L.: Apparatus, based on a new principle of operation, for carrying out heterogeneous catalytic processes in the vapour phase. Acta Phys. et Chem. Szeged 5, 53 /1959/.
9. MESZÁROS, L.: Ein Verfahren zur Herstellung von Furan aus Furfural in der Dampfphase im Rohrofen mit Katalysator-Schmelzen. Angew. Chem. 72, 48 /1960/.
10. MESZÁROS, L.: Ömladékágyas katalizátorok. Magy. Kém. Foly. 66, 369 /1960/.
11. KÖBOR, J., MESZÁROS, L.: A ricinolsav és ricineleidinsav-metil-észter hőbontásáról. /Vizsgálatok az undecilénsavmetilészter előállítására, II./ Szegedi Ped. Főisk. Évkönyve 1960, 193.

12. KÓBOR, J., MESZÁROS, L., HACKL, L.: The pyrolysis of methyl ricinoleate and methyl ricinelaide, Studies on the preparation of methyl undecylenate. Acta Phys. et Chem. Szeged 7, 42 /1961/.
13. SCHÖBEL, Gy., GILDE, S.A., MESZÁROS, L., SZÉLL, T., GALAMBOS, I.: Some recent data on the decomposition of fluid hydrocarbons, I. Experiences obtained on melted metal decomposer. Acta Phys. et Chem. Szeged 13, 125 /1967/.
14. SCHÖBEL, Gy., SZÉLL, T., MESZÁROS, L.: Eine Einrichtung zur kontinuierlichen thermisch-hydrolytischen Zerlegung von Kohlenwasserstoffen und Versuche mit Hilfe Metallschmelze-Reaktoren. Abhandl. Sächs. Akad. Wiss. zu Leipzig, Math.-naturw. Kl. 49, 277 /1968/.
15. MESZÁROS, L.: Eljárás gőzfázisú heterogén katalitikus kémiai reakciók izotherm körülmények közötti kivitelezésére és készülék az eljárás fogantatására. ME-362. Hung. P. 146.818 /1958/.
16. SCHÖBEL, Gy., MESZÁROS, L., SZÉLL, T.: Eine Einrichtung zur kontinuierlichen thermisch-hydrolytischen Zerlegung von Kohlenwasserstoffen und Versuche mit Hilfe Metallschmelze-Reaktoren. Internationales Symposium von Brennstoffelemente. Dresden, 29. 3, - 1.4., 1967.
17. MESZÁROS, L.: Production of furane from furfural by means of chemical reactions accelerated by increasing of surface and attempts of utilization of such processes. Előadás. Epsom, Hull, /Anglia 1967. Distillers Chemical and Plastics Co.
18. MESZÁROS, L.: Lead molten bed reactors. British Chem. Eng., 1970 /Közlés alatt/.

IV. 1. Pneumatikus porlasztás

- IV.1.1. MESZÁROS, L., GILDE, S.A.: Durchführung chemischer Reaktionen mit einem pneumatischen Spalzersträuber. Előadás. XXXVII^o Congress International de Chimie Industrielle. Madrid, 4-12. November, 1967. No. 15-60. Chim. Ind. Génie Chimique 98, No. 19, 161 /1967/.
2. MESZÁROS, L.: Porlasztott ömledékágyas reaktor, gőzfázisú heterogén katalitikus szerves-kémiai reakciók kivitelezésére. Prototípus bemutató. Szeged, 1962. dec.7. Nyomtatvány: 6p.
3. MESZÁROS, L., GILDE, S.A.: Verwendung von Furfurol, X. Katalytische Verwendung zerstäubter Metallschmelzen. Acta Phys. et Chem. Szeged, 14, 117 /1968/.
4. MESZÁROS, L.: Nagyteljesítményű szabályozható porlasztótömb, valamint üzemeljárás nehezen porlasztható anyagok porlasztására. Pneumatikus porlasztólaboratóriumi praktikum. Orosz nyelven. 86 p. /1970/.
5. MESZÁROS, L.: Eljárás és berendezés heterogén fázisú szerves kémiai reakciók végrehajtására. ME-574. Hung. P. 153.189. /1963. apr. 9./
6. MESZÁROS, L.: Procedure and apparatus for the accomplishment of heterogeneous organic reactions. ME-574. Angol szabadalmi bejelentés /1966/.
7. MESZÁROS, L.: Verfahren und Einrichtung zur Durchführung organisch chemischer Reaktionen in heterogenen Phasen. ME-574. Német szabadalmi bejelentés /1966/.

8. MESZAROS, L., GILDE, S.A.: Pneumatikus porlasztólaboratórium I - Laboratory for pneumatic pulverization - Laboratorium für pneumatische Zerstäubung. Type LK-004. Műszaki leírás, 2 p. Komplette porlasztólaboratóriumok. Type LK-004. Műszerismertető. Metrimpex, Budapest, 1968. 6 p.
9. MESZAROS, L., - GILDE, S.A.: Verwendung von Furfurol. X. Katalytische Verwendung zerstäubter Metallschmelzen. Acta Phys. et Chem. Szeged 14, 117 /1968/.
10. L. MESZAROS: Nouveaux procédés et équipements pour l'industrie agricole. XXXVIII^e Congrès International de Chimie Industrielle. Istanbul, 8-12, Sept. 1969. No. 1-22/42.
11. L. MESZAROS: Über ein modernes Zerstäubungslaboratorium und dessen Einsatzmöglichkeiten. DGP-Vortragstagung, Heidelberg, 12-17. Okt. 1969.
12. L. MESZAROS: Beschleunigung chemischer Reaktionen durch Oberflächenvergrößerung in einem Reaktor. "Europäisches Treffen für Chemische Technik. 1970." Achema, Frankfurt, 1970.
13. L. MESZAROS: Ein modernes Zerstäubungslaboratorium und dessen Einsatzmöglichkeiten. Fette, Seifen, Anstrichmittel, 1970.
14. MESZAROS, L.: Pneumatikus Porlasztólaboratórium. /Praktikum, orosz nyelven/ 1970. 73 p.

2. Filmreaktorok

- 2.1. MESZAROS, L., MESZAROS, I.: Untersuchungen mit dem Faden-Chromatographen. Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 486 /1968/.
2. MESZAROS, L., MESZAROS, I.: Kontinuierlich arbeitende Fadenreaktoren für mikropräparative Zwecke. Fette, Seifen, Anstrichmittel 70, 940 /1968/.
3. SOHAR, I. - MESZAROS, L.: Increasing of dimensions of curtain reactors by means of increasing their height. Előadás. Vth International Congress of Surface Activity. Section A: Quimica de los Agentes Tensio-Activos. Barcelona, 9th - 13th Sept., 1968. A/III / 232/, 7 p.; Compte rendu, 1969.
4. MESZAROS, L. - GILDE, S.A.: Sand-filled column-reactors. Előadás. Vth International Congress of Surface Activity. Section A: Chemistry of the Surface Active Substances. Barcelona, 9th - 13th Sept. 1968. A/II/239/, 6 p.; Compte rendu, 1969.
5. MESZAROS, L. - MESZAROS, I.: Fadenreaktor-Fadenchromatograph. Előadás. III. Ogólnopolska Konferencja Analityczna. 10-14. wrzesnia 1968. Warszawa. Streszczenia Komunikatów d/10.
6. MESZAROS, D. - MESZAROS, I.: Yarn Chromatography. Előadás. The Society for Analytical Chemistry, Second SAC Conference. University of Nottingham, July 15-19, 1968. Summaries of Papers, No. 57.
7. BÁN, M. - MESZAROS, L., - MINDSZENTY L. - LACZKÓ I. - KOCSIS, S.J.: Eljárás és berendezés szerves foszforosav- és foszforsavészterek előállítására. Magyar szabadalmi bejelentés, 2251/BA-2041/16/1968. márc. 8./
8. MESZAROS, L.: Eljárás és készülék fluidum mozgatásának intenzifikálására. ME-1019. Magyar szabadalmi bejelentés /1968/.

9. MESZÁROS, L.: Eljárás és berendezés folyadékfilmben lejátszódó kémiai reakciók intenzifikálására. ME-977. Magyar szabadalmi bejelentés /1968/.
10. MESZÁROS, L.: Verfahren und Apparate zur Durchführung kontinuierlicher Reaktionen in dünnen Schichten. Fette, Seifen, Anstrichmittel 72, julius /1970/.
11. MESZÁROS, L. - GILDE, S.A.: Faden-, Band-, u. Gardinen-Reaktoren. Fette, Seifen, Anstrichmittel 71, 559 /1969/.
12. L.MESZÁROS - I.MESZÁROS: Fadenreaktor- Faden-chromatograph. Chem Analityczna 14, 235 /1969/.
13. L.MESZÁROS: Superfilmreactor. III. Congress CHISA, Mariánské Láze Sept. 15-20, 1969. No. A 5.12.
14. RÓZSA, L. - MESZÁROS, L. - MOGYORÓDI, F.: Eljárás és berendezés dialkylkarbonatok előállítására. Magyar szabadalmi bejelentés /1970. márc. 28./
15. RÓZSA, L. - MESZÁROS, L. - MOGYORÓDI, F.: Eljárás és berendezés izocianatok előállítására. Magyar szabadalmi bejelentés /1970. márc.28./
16. RÓZSA, L. - MESZÁROS, L. - MOGYORÓDI, F.: Eljárás és berendezés klórhangyasavészterek előállítására. Magyar szabadalmi bejelentés /1970. márc. 28./

IV.3. Magnezes mozgató

- IV.3.1. MESZÁROS, L.: Förfarande och anordning för befördring av vätskor, särskilt elektrolytlösningar och smältor, och av plastiska material och material-aggregat, särskilt för strömnings-, dispergering- och formförändringsändamål, samt för tillverkning av organometall-föreningar. ME-695. Sved szabadalmi bejelentés /1966.marc. 21./
2. MESZÁROS, L.: Procédé et dispositif pour déplacer notamment des produits ayant une certaine fluidité. ME-695. French P. 1.480.20 18. mars 1966/.
3. MESZÁROS, L.: Verfahren und Einrichtung insbesondere für die Verschiebung von Elektrolytlösungen und Schmelzen, ferner von bildsamen Stoffen sowie Stoffaggregaten, insbesondere für Strömungs-Dispergierungs-bzw. Formänderungszwecke, sowie zur Herstellung von Organometall-Verbindungen. ME-695. Nemet szabadalmi bejelent /1966. márc. 15./
4. MESZÁROS, L.: Verfahren und Einrichtung insbesondere für die Verschiebung von Elektrolytlösungen und Schmelzen, ferner von bildsamen Stoffen sowie Stoffaggregaten, insbesondere für Strömungs-Dispergierungs- bzw. Formänderungszwecke, sowie zur Herstellung von Organometall-Verbindungen. ME-695. Svájci szabadalmi bejelentés /1966. márc. 15./
5. MESZÁROS, L.: Process and apparatus for the removal of liquids ME-695. Brit. P. 1.146.452 /23. July, 1969/.
6. MESZÁROS, L.: Procedimento e dispositivo in particolare per lo spostamento di soluzioni elettrolitiche e di fusioni, inoltre di sostanze plastiche come pure di aggregati di sostanze, in particolare per scopi di dispersione rispettivamente di variazione di forma, come pure per la produzione di composti organometallici. ME-695. Olasz szabadalmi bejelentés /1966.marc.17./

7. MESZÁROS, L.: Eljárás és berendezés folyadék, különösen elektrolit és fémolvadék diszpergalására, valamint organometall vegyületek előállítására. ME-695. Hung. P. 153.851 /1965.marc.20./ a/MESZÁROS Lajos - KERÉKES Gyula: Eljárás és készülék alkilaluminiumvegyületek folyamatos előállítására. Szabadalmi bejelentés /1964.febr.14./ b/ MESZÁROS Lajos: Nagyteljesítményű szabályozható porlasztótömb, valamint üzemelés nehezen porlasztható anyagok porlasztására. ME-706.sz. magyar szabadalmi bejelentés /1966./ c/ MESZÁROS Lajos: A Grignard- és más fémorganikus vegyületek, könnyű és nehézféms-alkoholátok folyamatos előállítására eljárás és készülék. ME-761.sz. magyar szabadalmi bejelentés. /1966/.
8. MESZÁROS L.: Method and apparatus for dispersing particles. ME-695. USA szabadalmi bejelentés 582,112 /1966.szept.26./
9. MESZÁROS, L.: A Grignard és más fémorganikus vegyületek, könnyű- és nehézféms-alkoholátok folyamatos előállítására eljárás és készülék, ME-574. Magyar szabadalmi bejelentés /1966.apr.28/.
10. MESZÁROS, L.: Ein Verfahren zur kontinuierlich-betrieblichen Herstellung von Organometall-Verbindungen. Előadás. 3. Internationales Symposium über Metallorganische Chemie. IUPAC, München, 28. Aug. - 1.- Sept. 1967. Kurzreferate, 62 p.
11. MESZÁROS, L.: Chemische und physikalische Operationen mit elektrizitätsleitenden flüssigen Stoffen bei elektromagnetischer Bewegung. Előadás. XXXVII^e Congres International de Chimie Industrielle No. 15-161. Madrid, 4-12. Novembre 1967. Chim. Ind. Génie Chimique 98, No. 19, 163. /1967/. Compte rendu, 1969. jul. p. 955-963.
12. MESZÁROS, L.: Kísérletek fémbevonatok és fémporok előállítására elektromágneses fémporlasztással. Előadás. Európai Korróziós Szövetség 41.rendezvénye: Korróziós Het. Budapest, 1968. okt. 7-12. Előadás-vázlatok 86/1-2.p. Négy nyelven.
13. MESZÁROS, L.: Experiments on the continuons production of organo-metallic compounds. Előadás. The Chemical Society, Autumn Meeting, University of Keele, 24-26. Sept., 1969.
14. MESZÁROS, L.: Experiments to produce metal coatings and metal powders by electromagnetic metal pulverization. 41st Manifestation of the European Federation of Corrosion, 7-12 Oct. 1968 in Budapest. Corrosion Week, 1970. 285-289 p.
15. MESZÁROS, L.: Verfahren zur Herstellung von Grundstoffen zur Elektrodenbereitung für Brennstoffelemente. III. Internationale Tugung für das Studium der Brennstoffzellenbatterien. Bruxelles, 16-20. VI. 1969.
16. MESZÁROS, L.: Verfahren und komplette Apparaturen zur kontinuierlichen Herstellung von Metall- und Metalloxidpigmenten. Előadás, 34. Vortragstagung, Gesellschaft Deutscher Chemiker, Fachruppe "Anstrichstoffe und Pigmente". Bad Ems, 8-9. Mai, 1969.
17. MESZÁROS, L.: Metal powders for surface protection purposes. Előadás. 134th Meeting of the Electrochemical Society, Montreal, Quebec, Canada, Oct. 6-11, 1968. Abstracts No. 559.
18. L. MESZÁROS: Mit Gleichstrom betriebene, elektromagnetische Metallzerstäubung und Metallpumpe. Stahl und Eisen 89, IW 1450 /1969./

19. L. MESZÁROS: A procedure for a continuous preparation of organo-metal, alcoholate and metal compounds **catalysts** and pigments. III. Congress CHISA, Mariánské Lázně, Sept. 15-20. 1969. No. A.4.12.
20. L. MESZÁROS: Metallzerstäubungsanlage und Metallpumpe mit elektromagnetischem Antrieb. Z. Metallkunde 60, 331 /1969/.
21. L. MESZÁROS: Verfahren und Einrichtung zur laufenden Herstellung an hydrierenden Katalysatoren". /Előkészületben/.

IV.4. Elektromos erozió

- IV.4.1. MESZÁROS, L. - SZIGYARTÓ, Zs.: New metal catalyst for organic reactions. Acta Phys. et Chem. Szeged 16 /1970/.
2. MESZÁROS, L.: Apparatus for continuous disintegration by means of atomizing in an electric arc, particularly for carrying out chemical reactions. ME-773. Hung. Pat. 155,475 /1969.XI.13./ Japa Patent Application 29. 141/68/ 2.May.1968/.
3. MESZÁROS, L.: Eljárás és berendezés ivporlasztással való folvermésztés aprításra, főként kémiai reakciók lefolytatásához. ME-773. Mag. szabadalmi bejelentés /1966.május 22./ 155.475/1969. XI.hó 13./
4. MESZÁROS, L.: Verfahren und Einrichtung zur kontinuierlichen Zerkleinerung durch Zerstäuben in einem elektrischen Lichtbogen, insbesondere zur kontinuierlichen Durchführung von chemischen Reaktionen. ME-773. D.B.R. Patentanmeldung. P. 1767 240.1 /1968.apr.1
5. MESZÁROS, L.: Procédé et appareil pour effectuer une désintégration en continu par une atomisation dans un arc électrique, particulièrement pour effectuer des réactions chimiques en continu. ME-773. French Patent Application 149.150 /23.Avril, 1968/.
6. MESZÁROS, L.: Method of and apparatus for continuous disintegrating by means of atomizing in an electric arc, particularly for carrying out chemical reactions in a continuous manner. ME-773. Brit. Patent Application 18.213/68 /17.April.1968/.
7. MESZÁROS, L.: Method and apparatus for comminuting metals in an electric arc. ME-773. U.S. Patent Application 18.213/68. /April 15, 1968/.
8. MESZÁROS, L.: Sätt och apparat för finfordelning i en elektrisk ljusbåge, särskilt för genomförande av en kemisk reaktion. ME-773. Swed. Patent Application 5099/68.
9. L. MESZÁROS: Poudres métalliques et d'oxydes métalliques à pureté élevée, préparées par procédé continu, pour réaliser des réactions organiques. XXVIII^e Congrès International de Chimie Industrielle. Istanbul, 8-12. Sept. 1969. No. 2-27/42.
10. L. MESZÁROS: Verfahren und Herstellung von Grundstoffen zur Elektodenbereitung für Brennstoffelemente. Troisième Journées Internationales d'étude des piles à combustible. Bruxelles, 16-20. VI. 1969, Compte rendu, 1970. 6 p.
11. L. MESZÁROS: Herstellung von sauerstofffreiem inerten Gas für analytische Zwecke. Hauptversammlung der Gesellschaft Deutscher Chemiker. Hamburg, 15-20. Sept. 1969. GDCh-Fachgruppe: Analytische Chemie.
12. L. MESZÁROS: Verfahren und Vorrichtung zur kontinuierlichen Herstellung von Metall- und Metalloxidpigmenten. Farbe und Lack 75, 369 /1969/.

13. Mészáros, L.: Kontinuierliche Herstellung von pulverförmigen hoch-dispersen Farbstoffen und Pigmenten in superreiner Form. Deutsche Farben-Zeitschrift 24, 63-64 /1970/.
14. Mészáros, L.: Verfahren und komplette Apparaturen zur kontinuierlichen Herstellung von Metall- und Metalloxyd-Stäubchen, Chemische Technik, 1970. /Közlés alatt/.

Higanygőz katalizátorként történő felhasználása

1. Mészáros, L.: Eljárás gőzfázisú katalitikus reakciók kivitelezéséhez és reaktor az eljárás kivitelezéséhez. Me-401. Hung. P. 148.641 /1969. dec. 23./.
2. Mészáros, L.: Catalysis of oxidation processes by mercury vapor, and experiments for scaling-up. Előadás. XVIIth International Congress of Pure and Applied Chemistry. Montreal, 6-12. Aug. 1961. Abstracts of Scientific Papers 1961. 161. p.
3. Mészáros, L.: Katalytische Oxydationsprozesse mit Quecksilberdampf und ihre experimentelle Erprobung. Chem. Techn. 14, 607 /1962/.
4. Mészáros, L.: Oxidációs folyamatok higanygőzágys reaktorokban. Előadás. Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferenciája. Debrecen, 1961. okt. 23-25. Előadásvázlatok. 1962. 258. p.
5. Mészáros, L., Schöbel, Gy.: Anwendung von Quecksilberdampfreaktoren bei katalytischen Oxidationsprozessen. Acta Phys. et Chem. Szeged 14, 61 /1968/.
6. Mészáros, L.: Higanygőzágys reaktorok. A "Higanygőzágys Katalitikus Laboratórium" gyártmányismertetője. 6 p. 1966.

II. Készülék méretnöveléssel kapcsolatos munkák

- II.1. Mészáros, L.: Különböző reaktortípusok méretbővítésére irányuló vizsgálatok. Előadás. Magyar Kémikusok Egyesülete Vegyészkonferenciája, Debrecen, 1961. okt. 23-25. Előadásvázlatok, 1962. 260.p.
 2. Mészáros, L.: Observation sur l'agrandissement des dimensions des dimensions des reacteurs de différents types. Előadás. XXXIV^e Congrès International de Chimie Industrielle. Belgrade, 22-29 Sept. 1963. Extrait: Chimie et Industrie 90, 175 /1963/.
 3. Mészáros, L., Széll, T.: Katalysatorträger. Előadás. XXXVI^e Congrès International de Chimie Industrielle. Bruxelles, 12. Sept. 1966. a/ Ind.Chim.Belge, Science, Special No. 16/196, 1966. b/ Ind. Chim. Belge, Science, Compte rendu II. Special No. 32, /1967/.
 4. Fényi, Sz., Mészáros, L.: Untersuchung der thermischen Eigenschaften katalytischer Kontakt-Reaktoren mit neuer geometrischer Formgestaltung. Acta Phys. et Chem. Szeged 11, 55/1965/.
 5. Mészáros, L., Schöbel, Gy.: Methode und Gerät zum Anwenden von Thermoelementen zur Registration Chemischer Änderungen. Előadás. II. Internationaler Kongress für Chemie-Ingenieurwesen. Chemie-Apparatebau und Automatisierung, G-215. Marienbad, 12-19. Sept. 1965.
- Kurzreferaten; b/ Mészáros, L., Schöbel, Gy.: Quantitative evaluation of fluid and gas-chromatograms in column chromatography in the case of coloured adsorbents and colourless adsorbates. Előadás. XXIst International Congress of Pure and Applied Chemistry, A-73.; c/ Mészáros, L., Schöbel, Gy.: Eljárás és berendezés kémiai változások észlelésére hőmérsékletgradiensek segítségével. ME-759.

Magyar szabadalmi bejelentés /1966/; d/ MESZÁROS, L.- SCHOBEL, Gy.: Location of the components in chromatograms by measurement of the thermal gradient arising from the heat of adsorption. Acta Phys. et Chem. Szeged 15, 63-66. /1969/.

6. MESZÁROS, L.: Kémiai reaktorok. ME-416. Hung. P. 150.551 /1961. febr. 3./
7. MESZÁROS, L., GILDE, S.A.: Verwendung von Furfurol, XII. Untersuchungen von Reaktoren für exotherm-katalytischer Prozesse I. Acta Phys. et Chem. Szeged, 15, 67-88 /1969/.
8. MESZÁROS, L., GILDE, S.A.: Verwendung von Furfurol, XIII. Untersuchung der Reaktoren für exotherm-katalytische Prozesse, II. Die Möglichkeiten zur Lösung der unbegrenzten Vergrößerung. Acta Phys. et Chem. Szeged, 15, 163-174 /1969/.
9. L. MESZÁROS: Volumenvergrößerung der Rohröfen. Tagung von Chemischen Prozessen und Verfahren, Sektion Apparate- und Anlagenbau-Chemische Reaktionstechnik. Magdeburg. 3. 6. Sept. 1969.
10. MESZÁROS, L.: Verwendung von Furfurol, XIV. Untersuchungen von Reaktoren für exotherme katalytische Prozesse, III. Ausmassvergrößerung von Rohrreaktoren und Bürstenreaktoren durch Verlängerung. Acta Phys. et Chem. Szeged 16, 59 /1970/.

VII. Felhasznált korábbi eredmények

- VII.1. MESZÁROS, L.: Investigation of damping capillary waves in fluids of different chemical composition. Acta Phys. et Chem. Szeged 4, 165 /1958/.
2. MESZÁROS, L.: Eine Schnellverdampfungs-einrichtung für Laboratoriumszwecke. Chem. Techn. 19, 244 /1967/. b/ MESZÁROS, L.: Gyorsbepároló eljárás és berendezés az eljárás kivitelére. ME-305, Hung. P. 146.909 /1957/. aug. 7.
3. MESZÁROS, L.: Laboratoriumi praktikumok. Szegedi Mezőgazd.Kut. Int. Évkönyve, 1, 97-177 /1951/.
4. MESZÁROS, L.: Folyadékadagoló kismennyiségű folyadék adagolására. Műszerbemutató, Budapest, 1957. nov. 28. - dec. 3. Műszerismertető Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya.
5. MESZÁROS, L.: Az isosarrol reakciója maleinsavanhydriddel. Doktor értekezés, Szeged, 1942. /Ablaka nyomda/.
6. a/ MESZÁROS, L.: Komplex hűtőpult, Type 10-201. 2000 Kal/Óra. Instrukciójá dlja pol'zovanija kompleksnüm halodil'nüm apparatom tipa go 201. Műszerkönyv, 14 p.; b/ MESZÁROS, L.: Komplex hűtőgép. Műszerbemutató, Budapest, 1957. nov. 28. - dec. 3. Műszerismertető: Magyar Kémikusok Egyesülete Biokémiai Szakosztálya, 3 p. c/ MESZÁROS, L.: Főleg laboratoriumi célokra alkalmas hűtőgép. Me-316. Hung. P. 146.910 /1958.jan.7./; d/ MESZÁROS, L.: Komplex hűtőgép. Orvosi Hetilap 99, 1842 /1958/. Ezer kalóriás Komplex hűtőgép. Gyártmányismertető. Magyar és orosz nyelven. 16 p.
7. MESZÁROS, L.: "Ulthermostat suitable in the range between room temperature and 100°C". J.Chem. Educ. 1970.
8. FODOR Gábor - KOVÁCS Ödön - MESZÁROS Lajos: Stereochemistry of scopalamine. Research 2, 524 /1952/.
9. L. MESZÁROS: A magnetic molecular model. J.Chem. Educ. 41, 50 /1964/.

10. MESZÁROS Lajos: Szappan regenerálása az elfolyó szappanléből zsírsavas eljárással. 1940. /Szabadalmi leírás/.
11. MESZÁROS, Lajos: Eljárás szappan visszanyerésére meszsappanos módszerrel szennyos mosóléből. M-12307. sz. magyar szabadalmi leírás /1942. május/.

III. Felsőoktatással kapcsolatos irások

- III.1. MESZÁROS, L.: Hygroskopische Eigenschaften der Schwefelsäure. Prakt. Schulphysik 20, 122 /1940/.
2. MESZÁROS, L.: Flüssigkeitsverdampfung. Prakt. Schulphysik 21, 27 /1941/.
3. MESZÁROS, L.: Kísérlet a tudományegyetemi vegyészképzés műszaki színvonalának emelésére a tudományos diákköri munka útján. Felső-
okt. Szemle 5, 319 /1956/.
4. MESZÁROS Lajos szerkesztésével. Gőzfázisú heterogén katalitikus módszerek. Laboratóriumi praktikum. Házi jegyzet, speciálkollegi-
umi hallgatók közreműködésével. 1956. 500 p.
5. MESZÁROS Lajos: A biológia-kémia szakos tanárjelöltek szerves ké-
miai gyakorlatáról. Felsőokt. Szemle 2, 205-208 /1953/.
6. Katalitikus módszerek oktatása a Szegedi Tudományegyetemen. A
Magyar Oktatásügyi Minisztérium két évig tartó "Magyar Felső-
oktatás" című vándorkiállítása keretében a Szovjetunióban. -
1954-1955.
7. MESZÁROS L.: Rezultati razvijanja hemijsko-technicke nastave.
Belgrad, 1965. Rotaprint. 4 p. Előadás: 1965. jan. 23-án. Szövegét
v.ö.: Felsőokt. Szemle 5, 319-325 /1956/.
8. MESZÁROS, L.: Kanada felsőoktatási rendszere. Felsőokt. Szemle
12, 304 /1963/.
9. MESZÁROS, L.: - SCHÖBEL, Gy. - BALÁSPÍRI, L. - SZÉLL, T.: A kémiai
technológiai gyakorlatok korszerűsítéséről. Felsőokt. Szemle 18,
291-292 /1969/.
10. MESZÁROS, L.: Tíz év tapasztalatai vegyészhallgatókkal. Felsőokt.
Szemle 18, 451 /1969/.
11. MESZÁROS, L.: A magnetic molecular model. J. Chem. Educ. 41,
50 /1964/.
12. MESZÁROS, L.: A szovjet műszaki felsőoktatásról. Felsőokt. Szemle
10, 482-484 /1961/.
13. MESZÁROS, L.: Egy kémiai műszaki oktatásfejlesztési kísérlet ered-
ményei. Felsőokt. Szemle 13, 338 /1964/.
14. MESZÁROS, L.: Specifikus felületnöveléssel gyorsított folyamatos
kémiai átalakulások tanulmányozása /házi jegyzet/ /360 oldal./

A felhasznált irodalomról

A jelen gyűjtemény körülbelül 160 irodalmi adatnak megfelelő munkám összefoglalója. Külön gyűjteményben szerepel a furánkémiai előzmények irodalma F jelzéssel. A többi eredmény önálló és nem támaszkodik közvetlen irodalmi előzményekre, csak tankönyvszerű előismeretekre. Ezek részint dolgozatok és szabadalmak, részint vegyipari gépek, eljárások, műszereket gyártó vállalatok, prospektusai vagy prospektuscélú tankönyvek, illetve monográfiák voltak, melyek a legújabb ismereteket közlik, ezért I jelzéssel, de a témákkal azonos római számmal jelöljük.

- I.III.1. SCHWAB, G.-M.: Katalyse an flüssigen Metallen. Georg Maria-Schwab. München. 1957 Zeitschrift für Phys.Chem.
2. STEADIE, E.W.R., ELKIN, E.M.: Proc.Roy.Soc.A 142, 457 /1933/.
3. ADAMUROW, J.E., DIDENKO, P.D.: J.Amer.Chem.Soc. 58, 691 /1934/.
4. MOTT, N.F., JONES, H.: Theory of the properties of metals and alloys. Oxford, 1936. Oxford University Press.
5. SCHWAB, G.-M., MARTIN, H.N.: Z.Elektrochem. 43, 610 /1937/
6. SCHWAB, G.-M.: Z.Elektrochem. 53, 274 /1949/
7. SCHWAB, G.-M.; PETROUSTOS, G.: J.Phys.Chem. 54, 581 /1950/
8. BLOEMBERGEN, N., ROWLAND, T.J.: Acta Metallurg. 1, 731 /1953/
9. FRIEDEL, J.: J.Phys.Rad. 16, 444 /1955/: Adv.Phys. 3, 466 /1954/
10. SCHWAB, G.-M., WALDSCHMIDT, M.: J.Chem.Phys. 51, 664 /1954/
11. RIENECKER, G., RESCH, G.: Abhandl.Dtsch.Akad.Wiss. zu Berlin 3, 12 /1955/
12. HARTMANN, H., SCHOELZEL, K.: Z.phys.Chem., N.F. 2, 106 /1956/
13. FOSTER, A.E.: Process of treating hydrocarbon oils and tars. Brit. P. 190,754 /dec. 27, 1922/

I.IV. MÜSZERISMERETEK:

1. "Centri-Therm" Ultra-short-time evaporator for heat-sensitive liquids. Alfa Laval. /De Laval, Stockholm./
2. De Laval Desludger Centrifuge, Type EX. Alfa Laval /De Laval, Stockholm/
3. De Laval Plate Heat Exchangers. Alfa Laval /De Laval, Stockholm/
4. "Eiro Atomizer" Spray drying: dyes, pigments, colours. Copenhagen.
5. "Sake" Dünnschicht-Verdampfer. Samesreuther, Müller, Schuss GmbH, Butzbach/Hessen.
6. "Sambay" Dünnschichtverdampfer. Samesreuther, Müller, Schuss GmbH, Butzbach/Hessen.

7. Pneumatic Multi-stage dryers, No.1.a. Overhoff und Altmayer, Apparate- und Maschinenbau, Frefeld-Uerdingen.
8. "Dispensor" for speedy, automatic apportioning and dispensing of liquids in quantities from 0 to 20 ml. H.Struers Chemiske Laboratorium, Copenhagen.
9. Trocknungs-Anlagen für alle Industrien. Maschinenfabrik Friedrich Haas GmbH und Co., Remscheid-Lennep.
10. LÜHR-Einkammer-Flächenfilter. Heinrich Lühr Staubtechnik, Stadthagen.
11. Sturtevant "Laboratory Series" dry process equipment. Sturtevant. Mill Company, Boston, Massachusetts.
12. "Bauart Möller" Homogenisieren und entleeren mit pneumatischen Siloaustrüstungen. Johannes Möller, Maschinen- und Apparatebau, Hamburg-Altona.
13. Pneumatische Saug- und Druckförderanlagen, "Bauart Möller" Johannes Möller, Maschinen- und Apparatebau. Hamburg-Altona.
14. Glandless pumps for chemicals. K.Rütschi Pump Manufacturers, Brugg, Schwitterland.
15. Micro-Bellows Metering Pumps. Research Appliance Co., Allison Park, Pennsylvania.
16. Wernert-Pumpen: Einstufige Norm-Pumpe, Acid-resisting pumps, Säure-Pumpen. H.Wernert u. Co., Mühlheim/Ruhr.
17. Lederle-Pumpen. Pumpen- und Maschinenfabrik Lederle o. H.G., Freiburg i. Br.
18. Kanthal Super és fűtőelemként való alkalmazása kemencékben. Aktiebolaget Kanthal, Hallstahammar, Svédország.
19. Labormagnet Typ H20 és H30. Maschinenfabrik Oerlikon, Zürich, Schweiz.
20. "A tökéletes korrózióvédelem METALLOGAL hideghorganyzással". Firma Schaette, Lindner u. Co. Mönchengladbach.
21. Humboldt Cylindre Magnétique. Klöckner - Humboldt - Deutz AG., A., Köln.
22. Humboldt Tambours Separateurs. Klöckner - Humboldt - Deutz AG., Köln.
23. Humboldt Trommel-Scheider. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
24. Humboldt Magnetrollen. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
25. Humboldt Magnetscheidung. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
26. Humboldt Elektromagnet-Walzenscheider. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
27. Humboldt Elektromagnet-Kreuzbandscheider. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
28. Humboldt Elektro-Hängemagnete und Bandmagnete. Klöckner - Humboldt - Deutz Ag., Köln.
29. JEOL KIR/ESR Series. Japan Electron Optics Laboratory Co., Ltd. Tokyo.
30. ANHYDRO Labor-Zeretzübungs-Trockner. Anhydro A/S.Copenhagen.

31. PRIEST, E.J.: The Manufacture of edible protein from vegetable sources. Food Industry News, 1963, Aug.
32. Fuldautomatisk spraytorringsanlaeg nu i produktion. Nordisk Mejeri-Tidsskrift, 1966, No.3.
33. RASMUSSEN, E.H.: Instrumentation for spray dryers. Amer. Ceramic Bull. 39, 732 /1960/
34. Fremstilling af proteinholdigt vallepulver. Nordisk Mejeri-Tidsskrift 1965, No.4.
35. Niro Azomizer, Österr. Chem.-Ztg. 1965, No.6.
36. HELSING, H.: Spray drying - technique and advantages. Process Eng. 1966, March.
37. PILLEGAARD-HANSEN, J.: Food Industry and spray drying. UN Seminar on the Food Canning and Preserving Industry, Hillerød, Denmark, September, 1964.

IRODALOM:

38. Farbwerke Hoechst A.G.: Improvements in or relating to a process and apparatus for the intimate mixing of two liquids. Brit. P. 886, 575 /Jan. 10, 1962/.
39. OVERTON, W.C.: Shear modulus acoustic well logging. U.S.P. 2,784,796 /Mar. 12, 1957/.
40. Power-Gas Corp., Ltd.: Improvements in or relating to methods of and apparatus for reacting of fluids. Brit. P. 1,013,888 /dec. 22, 1965/.
41. Colgate-Palmolive Co.: Sulphonation of organic compounds. Brit. P. 975,914 /Nov. 25, 1964/.
42. SIEGFRIED, W.: Anläggning för reglering av fallhastigheten av en sträng av smält metall. Swed. P. 177.406 /5 Dec.1961./
43. Schloemann A.G.: Improvements in regulating the flow to the chill mould in continuous-casting plant. Brit. P. 893,445 /April 11, 1962/.
44. CARLSON, W.L., Jr.: Elektromagnetisk pump för elektriskt ledande fluidum. Swed.P. 183,123 /2 April 1963/.
45. KILGUS, A.: Process for effecting or facilitating the decomposition of liquids into gases. Brit. P. 401.688 /Nov.13, 1933/.
46. Metallgesellschaft A.G.: Method of separating solid substances or colloids from liquids. Brit. P. 676,854 /Aug. 6, 1952/.
47. General Electric Co.: Methods of fabricating magnetic thin films or coatings and products of such methods. Brit. P. 904,937 /Sept. 5, 1962/.
48. Pye Ltd.: Process for the electrolytic purification of semiconductor materials. Brit. P. 931,652 /July 17, 1963/.
49. SCHELENZ, J.: Registergerät zur Aufzeichnung von Messgrößen in Abhängigkeit von der Tiefe einer geologischen Bohrung. D.B.P. 1,091.351 /20. April 1961/.
50. DEANESLY, R.M.: A process and apparatus for subjecting one or more components of mixtures of hydrocarbons to exothermic chemical reactions. Brit. P. 363,028 /Dez.17. 1931/.

51. Geigy, J.R., A.G.: A process and device for mixing liquids for the purpose of carrying out reactions and for producing dispersion systems: Brit. P. 257.274 /June 16, 1927/.
52. MILLINGTON, J.W., EVANS, W.T.: Bore hole exploring apparatus. U.S.P. 2,197.571 /Apr. 16, 1940/.
53. NÁDASI E.: A fémzórás. Budapest, 1960. Műszaki Kiadó.
54. RÓTH A., KÁLDOS F., KOVÁCS I.: Szikraforgácsolás. Budapest, 1961. Műszaki Kiadó.
55. CSOKAN P., NÁDASI E., SÁGI L.: Termikus fémbevonatok. Budapest, 1964. Műszaki Kiadó.
56. LEVINSZON, E.M., LEV, V.Sz.: Szikraforgácsoló berendezések. Budapest, 1967. Műszaki Kiadó.
57. TAO, L.C.: Producing brittle titanium metal. U.S.P. 3,005.698 /Oct. 24, 1961/.
58. ANDERSON, G., OLSEN, R.S.: Vaporizing furnace for zinc and other metals. U.S.P. 2,174.559 /Oct. 3, 1939/.
59. WALLENMEYER, J.C., McDONALD, F.G., HENRY, R.L.: Spray dried vitamin A and D emulsion. U.S.P. 2,650,895 /Sept. 1, 1953/.
60. HARDY, C.: Treatment of highly reactive metals. U.S.P. 1,915.788 /June 27, 1933/.

- I.VI.1. MAREK, M., HLAVÁČEK, V.: Chem.Eng.Sci. 21, 493 /1966/.
2. HLAVÁČEK, V., MAREK, M.: Coll.Czech. Chem. Comm. 32, 3291 /1967/
 3. MAREK, M., HLAVÁČEK, V.: Coll.Czech. Chem. Comm. 32, 3309 /1967/
 4. HLAVÁČEK, V., MAREK, M.: Coll. Czech. Chem. Comm. 32, 4004 /1967/
 5. MAREK, M., HLAVÁČEK, V.: Coll. Czech.Chem.Comm. 33, 506 /1968/
 6. HLAVÁČEK, V., MAREK, M. KUBICEK, M.: Coll.Czech.Chem.Comm, 33, 718 /1968/
 7. HLAVÁČEK, V., MAREK, M.: Chem. Eng.Sci. 23, 865 /1968/
 8. CARBERRY, J.J.: Ind.Eng.Chem. 56, 39 /1964/
 9. TAJBL, D.G., SIMONS, J.B., CARBERRY, J.J.: Ind.Eng.Chem. Fundamentals 5, 171 /1966/
 10. TAJBL, D.G.: Ind.Eng.Chem., Process Design and Development 8, 364 /1969/
 11. JOHNSON, G.W.: Improvements in the manufacture and production of dihydrofuranes. Brit.P. 510,949 /Feb.7, 1938/
 12. HANDWERK, E.C.: Heated fractionating column. U.S.P. 3,045,995 /July 24, 1962/
 13. CLAUSON-KAAS, N.LIMBORG, F., GLENS, K.: Acta Chem.Scand. 1952, 531-534.

Ipari és kiállítási eredmények, exportáruk, prototípus-
bemutatók, sajtóvisszhang, felsőoktatás

1960: Budapesti Ipari Vásár, METRIMPEX-kiállítás. Komplettn Katalitikus Laboratórium I. Moszkvai Magyar Ipari Kiállítás, Komplettn Katalitikus Laboratórium I. 1961: Budapesti Ipari Vásár, Komplettn Katalitikus Laboratórium. METRIMPEX-kiállítás. 1962: Budapesti Ipari Vásár. Katalitikus Laboratórium. METRIMPEX-kiállítás. 1963: Budapesti Ipari Vásár, Komplex Hűtőgép: 2000 kal/óra. 1964: Budapesti Nemzetközi Vásár és Lipcsei Vásár. Katalitikus Laboratórium. METRIMPEX-kiállítás. 1965: Vegyipari Gépészeti és Műszaki Kiállítás. Milano, Belgrád. Komplettn Katalitikus Laboratórium Kiállítás. Csongrád-megye Exportkiállítása, Komplex Hűtőgép: 1000 kal/óra. 1966: Budapesti Nemzetközi Vásár, Komplettn Katalitikus Laboratórium, Szegedi Ipari Vásár, 2000 kalóriás hűtőgép. 1967: Budapesti Nemzetközi Vásár, Szegedi Ipari Vásár a/ 1000 kalóriás hűtőgép, b/ Komplettn pneumatikus laboratórium, c/ Fémporlasztás elektromos erózióval. /Komplettn Laboratórium./ 1968: Budapesti Nemzetközi Vásár. Szegedi Ipari Vásár. a/ Fémporlasztás elektromos erózióval, b/ Komplettn pneumatikus Laboratórium, /1969. típus/. c/ Szuperfilmreaktor. A kiállított készülékek mindegyikét elfogadott prototípusbemutatók előzték meg, ahova a hazai és külföldi napi- és szaksajtó képviselőit automatikusan meghívták, s több mint ötven alkalommal számoltak

be elért eredményekről, a hazai és külföldi piacot tájékoztatva. Az 1968 évben Moszkvában, a IV. Nemzetközi Katalizis-Kongresszus alkalmából a külkereskedelem kiállította a "Katalitikus Laboratóriumok II." berendezést, ahol tanácsadó-szolgálatot láttunk el. 1969 és 1970: Szegedi Ipari Vásár. Unitox és Unifosz rovarölő-szerünk volt kiállítva, mely üzemi filmreaktoron készül.

Az ismertetett kémiai technológiákat, eljárástechnikákat és berendezéseket, vegyipari műszereket és gépeket, komplett laboratóriumokat vegyipari vállalatok használják. Több mint 100 komplett laboratóriumunk a Szegedi Acta Phys. et Chem. 600 oldalas négynyelvű szupplementumával együtt kutatóintézetekben a tudomány szolgáltatásban áll és több mint 100 üzemben, laboratóriumban használják különleges komplex hűtőgépünket. Gépiparunkat foglalkoztatják ezek a termékek, melyek kémiai laboratóriumokban, vegyi üzemekben kerültek alkalmazásra Magyarországon, a Szovjetunióban, Vietnámban, Romániában és Jugoszláviában. A DDVP rovarölő -"Unitox", "Unifosz" - idegmérget az új szalag- és függönyreaktorunk segítségével gyártják. Új eljárásainkat az országban kb. 20 kísérleti laboratóriumban használják, mások témáikat a komplett laboratóriumunk felhasználása alapján teszik közzé tapasztalatcsere formájában. Elektromágneses és eróziós fémpor-

lasztónkat jelenleg három ipari kutatóintézet használja. A Szovjet-Magyar Tudományos Műszaki Fejlesztési Bizottság Moszkvai Csoportja foglalkozik organometall vegyületek folyamatos ipari méretű megvalósítási lehetőségeivel, kémiai technológiánk felhasználásával, melynek dokumentációját 1970 nyarán kérte a KGST állandó bizottsága. 1970 tavaszán a moszkvai Organometall Vegyületek Kutatóintézetének vezetői kérték meg fémporlasztóinkat. A fenti intézettel kooperálni fogunk. Egyik kutatóintézetünk nagytisztaságú fémhidroxidot állít elő folyamatosan pneumatikus üvegporlasztó laboratóriumunk segítségével. Ezzel vashidroxidot és alumíniumhidroxidot érdemes előállítani. Ugyanezt a porlasztó-laboratóriumot a vietnámi néptáplálkozási kutatóintézetbe is szállítottuk és 1968-ban, majd megújítva 1970 tavaszán orosznyelvű praktikummal egészítettük ki /70 oldal, 110 ábra/. A "Komplett Katalitikus Laboratóriumok" önálló kisgépeit, műszereit több mint 10 éve függetlenül is exportáljuk és még ma is gyártják. Dr. Rinta Shimose tokyói professzor 1965-ben laboratóriumunkban járt, majd hazatérve a higanygőzágyas reaktorunkkal kapcsolatos ipari eredményeiről könyvet írt. A címlapon lévő fényképpel a professzor elismerte intézeti eredményeink prioritását. Az 1966-os Brüsszeli XXXVI. Vegyipari Kongresszusi előadásaim nyomán a DCL petrolkémiai cég előadássorozatra kért fel fém-

fémömlédkágyas krakkolóberendezésünkről, ugyanis angliai központjaikban hasznosítani kívánták. Fémpigmentek előállítására és kencékbe történő bekeverésre a Kőbányai Könnyűfémű három szabadalmunkra kötött szerződést, közösen kifejlesztendő kémiai és ipari technológiákra /fémporlasztók, szuperfilmreaktorok, szuperkeverők, fémpigmentek előállítása és felhasználása/. Egy irodalmi adat nyomán méretnagyítást végeztünk az Egyesült Gyógyszergyárnak a furán elektrolites alkoxilálására. Szuperfilmreaktorunk segítségével a szappan hidegen előállítható folyamatos módszerrel. Ilyen készülék kifejlesztését egy vegyipari szövetkezet kérésére végeztük el. Ugyanezzel a berendezéssel villamosipari célú fémhidroxidok homodiszperz előállítása történt meg.

Filmreaktorcsaládunk tagjaiból több prototípus készült el, melyek vegyipari felhasználása a folyamatosság és hőgradiensmentesség, illetve lineáris nagyíthatóság, továbbá állandó koncentrációgradiens tulajdonságaival rendelkezik.

Ezen eredmények gyakorlatbavitelének gyorsítását szolgálja a NIM segítségével, üzemek műszaki fejlesztési osztályai számára kiadott jelen munka.

Speciálkollégiumaim számára jegyzetek és praktikumok készültek, több mint 1000 oldal terjedelemben.

A témák kifejlesztésével kapcsolatosan több mint tíz cikk számol be a "Felsőoktatási Szemlé"-ben az új műszaki

oktatásfejlesztés körülményeinek megfelelő új oktatási tapasztalatokról, s nemcsak a hallgatók, hanem az oktató-vezetők számára is továbbképzést kíván nyújtani. A témákat diákköri munkák, szakdolgozatok, országos és egyetemi diákköri kongresszusi előadások, illetve doktori disszertációk formájában publikáltuk.

Köszönettel tartozom Dr. Sipos György tanszékvezető docensnek, aki lehetőséget adott munkám kiterjesztéséhez és mindig érdeklődéssel kísérte tevékenységemet.

Különös szeretettel gondolok munkatársaimra: dr. Schöbel György adjunktusra és dr. Schöbelné, Gilde Anna tanársegédre, kik számos munkámban társszerzőim voltak.

Megköszönöm Apró Antal államminiszter és dr. Szekér Gyula a nehézipari miniszter első helyettese, dr. Korányi György NIM műszaki fejlesztési osztályvezető támogatását. Apró Antal Elvtársnak köszönhetjük, hogy egyetemünk, illetve munkahelyem 1.350.000 értékű komplett katalitikus laboratóriumot kapott, mely a disszertáció kísérleti részének elkészítését tette lehetővé.

Hálával gondolok a moszkvai Vegyipari Gépészmérnökképző Műegyetemre /MIHM/, ahol munkámhoz jelentős támogatást kaptam. Az ottani moszkvai Mendelejev Kémiai Egyesület volt az egyik első szakközeg, mely munkánkat hivatalosan, igen pozitíven értékelte.

Hálás tisztelettel gondolok G.M.Schwab professzorra, aki munkámat előszavával tüntette ki. Nagy öröömre szolgált, hogy a MTA Műszaki Kémiai Intézetének korábbi igazgatója Korcsh Mór akadémikus szakterületén értékelte a munkát, csakugy mint a kétszeres állami díjas akadémikus E.A. Sujkin a benzinkrakkolás és furánkémia kitüntetője.

Dr. Polinszky Károly akadémikus miniszterhelyettes a MTA Műszaki Kémiai Kutatóintézet igazgatója és Blickle Tibor igazgatóhelyettes erkölcsi és szakmai támogatást nyújtottak Intézetük tíz éves fennállása óta, mely döntő kihatással volt munkámra.

Végezetül, de nem utolsó sorban köszönettel tartozom doktoranduszaimnak és azon mintegy harminc okleveles vegyésznek, akik az elmúlt évek során, mint V.éves vegyészhallgatók diplomadolgozatukat irányításommal készítették és az egyes részterületek kimunkálásában segítségemre voltak.

1	$\text{furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow[300-350\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{kat.}} \text{furan} + \underline{\text{CO}}$
2	$\text{furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow[300-350\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{H}_2\text{O kat.}} [\text{furan-2-carboxylic acid}] + \text{H}_2 \rightarrow \text{furan} + \text{CO}_2 + \approx 6,3 \text{ cal.}$
3	$\text{furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow[200-450\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{furan-2-carboxylic acid}] \rightarrow \text{furan} + \text{CO}_2 + \approx 70 \text{ cal.}$
4	$\text{furan-2-carbaldehyde} \xrightarrow[200-400\text{ }^{\circ}\text{C}]{\text{O}_2 \text{ kat.}} [\text{furan-2-carboxylic acid}] \rightarrow \text{furan} + \text{CO}_2 \xrightarrow{+\text{O}_2} \text{maleic anhydride}$
5	$\text{Me}^{\text{II}} + \frac{1}{2} \text{O}_2 \longrightarrow \text{MeO} \quad (\text{Me} = \text{metall})$
6	$\text{furan-2-carbaldehyde} + \text{MeO} \rightarrow [\text{furan-2-carboxylic acid}] + \text{Me} \rightarrow \text{furan} + \text{CO}_2$
7	$x \text{ furan-2-carbaldehyde} + n \text{ Me} \rightarrow \left[\text{Me}_n \left(\text{furan-2-carbaldehyde} \right)_x \right] \rightarrow$ $\rightarrow \text{Me}_n(\text{CO})_x + x \text{ furan}$ $\text{Me}_n(\text{CO})_x + x \text{ H}_2\text{O} \rightarrow \text{Me}_n + x \text{ HCOOH}$ $x \text{ HCOOH} \rightarrow x \text{ CO}_2 + x \text{ H}_2$